



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Διατμηματικό Πρόγραμμα
Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ.)
“ **Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών** ”

**Μελέτη του μηχανισμού
ηλεκτροχημικής συναπόθεσης Ni
- MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ και εκλεκτική
απόθεση MWCNT**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΦΑΙΔΩΝ ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΥ
Διπλωματούχου Μηχανικού Αεροσκαφών Σ.Ι.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Α. Καραντώνης
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώβριος 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Διατμηματικό Πρόγραμμα
Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ.)
“ **Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών** ”

**Μελέτη του μηχανισμού
ηλεκτροχημικής συναπόθεσης Ni
- MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ και εκλεκτική
απόθεση MWCNT**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΦΑΙΔΩΝ ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΥ

Διπλωματούχου Μηχανικού Αεροσκαφών Σ.Ι.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Α. ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ, Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----------|
| Εισαγωγή | 1 |
| 1 Νικέλιο - Νανοσωλήνες άνθρακα | 3 |
| 1.1 Νικέλιο | 3 |
| 1.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes - CNT) | 4 |
| 1.3 Ηλεκτροχημική συναπόθεση μετάλλου και σωματιδίων | 6 |
| 1.4 Λουτρό Watts | 11 |
| 2 Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον | 13 |
| 2.1 Διάγραμμα Pourbaix Νικελίου | 23 |
| 2.2 Αξιολόγηση διαγράμματος Pourbaix νικελίου | 28 |
| 3 Μελέτη συναπόθεσης Ni και υβριδικών MWCNT | 31 |
| 3.1 Πειραματικές τεχνικές και εξοπλισμός | 31 |
| 3.2 Μικροζυγός κρυστάλλου χαλαζία - (QCM) | 32 |
| 3.2.1 XRD αποθέσεων QCM | 42 |
| 3.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία αποθέσεων QCM | 45 |
| 3.3 Εκλεκτική απόθεση MWCNT | 48 |
| 3.3.1 XRD εκλεκτικής απόθεσης MWCNT | 58 |
| 3.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία εκλεκτικής απόθεσης MWCNT | 59 |
| 3.4 Διοδιάστατη συναπόθεση Ni-MWCNT σε επιφάνεια χαλκού | 60 |
| 4 Συμπεράσματα | 63 |
| Βιβλιογραφία | 65 |

Κατάλογος Σχημάτων

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Μονοφλοιϊκοί (αριστερά) και πολυφλοιϊκοί (δεξιά) νανοσωλήνες άνθρακα. | 4 |
| 1.2 | Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) υβριδικών πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα σε αλούμινα $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$. [3] | 5 |
| 2.1 | Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (ανοδικά). | 14 |
| 2.2 | Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (καθοδικά). | 15 |
| 2.3 | Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης. | 15 |
| 2.4 | Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος σε ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 50, 100 mV/s (οξειδίο). | 16 |
| 2.5 | Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.5 M καυστικού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (ανοδικά). | 17 |
| 2.6 | Καθοδική σάρωση σε διάλυμα 0.5 M καυστικού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (καθοδικά). | 18 |
| 2.7 | Καθοδική σάρωση σε διάλυμα 0.5 M καυστικού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης. | 19 |
| 2.8 | Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.5 M καυστικού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (οξειδίο). | 20 |
| 2.9 | Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 1 M θειϊκού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (ανοδικά - αλκαλικό pH). | 21 |
| 2.10 | Καθοδική σάρωση σε διάλυμα 1 M θειϊκού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (αλκαλικό pH). | 22 |
| 2.11 | Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 1 M θειϊκού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (αλκαλικό pH). | 22 |
| 2.12 | Διάγραμμα Rourbaix νικελίου σε υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία 25°C (SHE). | 24 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.1 | Καθοδική σάρωση δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (5 mV/s). | 34 |
| 3.2 | Μερικές πυκνότητες και απόδοση ρεύματος σε διάλυμα Watts (5 mV/s). | 36 |
| 3.3 | Μερικές πυκνότητες και απόδοση ρεύματος σε διάλυμα Watts - MWCNT (5 mV/s). | 37 |
| 3.4 | Μερικές πυκνότητες και απόδοση ρεύματος σε διάλυμα Watts - MWCNT - SDS (5 mV/s). | 38 |
| 3.5 | Μερικές πυκνότητες ρεύματος σε διάλυμα Watts - SDS (5 mV/s). | 39 |
| 3.6 | Κατάλυση υδρογόνου: (α) χωρίς την παρουσία SDS, (β) παρουσία SDS. | 40 |
| 3.7 | Διάγραμμα Nyquist σε τιμή δυναμικού -0.7 V όλων των διαλυμάτων. | 41 |
| 3.8 | Διάγραμμα Nyquist σε τιμές δυναμικού -0.8, -0.9, -1 V σε διάλυμα Watts - MWCNT - SDS. | 42 |
| 3.9 | Διάγραμμα XRD σε επιφάνεια χρυσού και νικελίου. | 43 |
| 3.10 | Διάγραμμα XRD σε επιφάνεια χρυσού και νικελίου. | 43 |
| 3.11 | Διάγραμμα XRD σε επιφάνεια χρυσού και νικελίου. | 44 |
| 3.12 | Διάγραμμα XRD σε επιφάνεια χρυσού και νικελίου. | 44 |
| 3.13 | Μικροφωτογραφίες SEM σε κρύσταλλο επικαλυμμένο με νικέλιο. | 46 |
| 3.14 | Μικροφωτογραφίες SEM σε κρύσταλλο επικαλυμμένο με νικέλιο και MWCNT. | 47 |
| 3.15 | Μικροφωτογραφίες SEM σε κρύσταλλο επικαλυμμένο με νικέλιο και MWCNT - SDS. | 47 |
| 3.16 | Καθοδική σάρωση δυναμικού συναρτήσει του ρεύματος (1 mV/s) | 48 |
| 3.17 | Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -0.6 V. | 49 |
| 3.18 | Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -0.7 V. | 50 |
| 3.19 | Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -0.8 V. | 51 |
| 3.20 | Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -0.9 V. | 52 |
| 3.21 | Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -1 V. | 53 |

| | |
|--|----|
| 3.22 Ποτενσιοστατικό πρόγραμμα παλμικού δυναμικού απόθεσης MWCNT. Δυναμικό σε συνάρτηση με το χρόνο (μαύρη γραμμή), Ρεύμα σε συνάρτηση με το χρόνο (κόκκινη γραμμή). . . . | 54 |
| 3.23 Διαγράμματα Nyquist μη τροποποιημένου με MWCNT (αριστερά) και τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη (δεξιά) σε τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. | 55 |
| 3.24 Διαγράμματα Bode μη τροποποιημένου με MWCNT (μαύρη γραμμή) και τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη (κόκκινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. | 56 |
| 3.25 Κυκλική βολταμετρία ηλεκτροδίου άνθρακα σε διάλυμα 0.01 M $K_4Fe(CN)_6$, τροποποιημένου με MWCNT (μαύρη γραμμή) και μη τροποποιημένου (κόκκινη γραμμή). Ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. | 57 |
| 3.26 Διάγραμμα XRD τροποποιημένης και μη επιφάνειας γραφίτη. . | 58 |
| 3.27 Εικόνες SEM μη τροποποιημένης επιφάνειας άνθρακα (αριστερά) και τροποποιημένης (δεξιά) σε διάφορες μεγεθύνσεις | 59 |
| 3.28 EDAX τροποποιημένης επιφάνειας γραφίτη | 60 |
| 3.29 Εικόνες SEM δισδιάστατης επιφάνειας Ni - MWCNT σε διάφορες μεγεθύνσεις. | 62 |
| 3.30 Δενδριτική δομή Ni και MWCNT | 62 |

Περίληψη

Σκοπός της παρούσης ερευνητικής εργασίας είναι η μελέτη του μηχανισμού ηλεκτροχημικής συναπόθεσης νικελίου και υβριδικών πολυφλοϊϊκών νανοσωλήνων/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ άνθρακα Ni-MWCNT καθώς και της εκλεκτικής απόθεσης MWCNT.

Εργαστηριακά πειράματα και σχετική έρευνα έδειξαν ότι είναι δυνατή η ηλεκτροχημική σύνθεση σύνθετων υλικών αποτελούμενα από μία μεταλλική φάση που περιέχει υβριδικούς νανοσωλήνες άνθρακα με σωματίδια αλούμινας. Η συναπόθεση παρουσιάζει ιδιαίτερο μηχανιστικό ενδιαφέρον καθόσον το μέταλλο μέσα στο διάλυμα βρίσκεται σε μορφή ιόντων και κινούμενο προς την κάθοδο ανάγεται προς στοιχειακό μέταλλο, συμπαρασύροντας, πιθανώς, και τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η συναπόθεση, αλλά και η εκλεκτική απόθεση, έχει επιτευχθεί σε υπόστρωμα γραφίτη.

Η περίπτωση εκλεκτικής απόθεσης στρώματος MWCNT σε ηλεκτρόδιο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς μπορεί να αποτελέσει μία οικονομική μέθοδο παραγωγής ηλεκτροδίων για τη μελέτη μεγάλων βιολογικών μορίων (π.χ. ενζύμων) με προοπτική στη χρήση τους ως αισθητήρες με μεγάλη εκλεκτικότητα.

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με χρήση ηλεκτροδίου εργασίας γραφίτη διαμέτρου 0.7 cm εμβαπτισμένου σε διάλυμα Watts που περιέχει υβριδικούς πολυφλοϊϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNT) τροποποιημένους με $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, με ή χωρίς την προσθήκη πρόσθετης ουσίας (SDS). Η διερεύνηση του μηχανισμού βασίζεται στη συνδυαστική ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει από τις τεχνικές: (α) Κυκλικής βολταμμετρίας, (β) ηλεκτροαπόθεσης υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού, (γ) μικροζυγός κρυστάλλου χαλαζία QCM, (δ) φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης υπό συνθήκες ποτενσιοστατικής ηλεκτροαπόθεσης, (ε) οπτικής μικροσκοπίας (ε) περίθλαση ακτίνων X (XRD) και (στ) ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Abstract

The scope of this research is the study of the electrochemical co-deposition of Nickel and hybrid MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, with and without the addition SDS, and also, the selective deposition of MWCNT's.

Laboratory experiments and relevant research have shown that it is possible to electrochemically synthesize composite materials composed of a metallic matrix containing hybrid carbon nanotubes with alumina micro particles. The co-deposition exhibits great interest because the metal inside the solution is in ion form and while moving towards the cathode it is reduced by probably driving the carbon nanotubes. Co-deposition and, also, selective deposition is achieved in graphite surface.

The selective deposition of carbon nanotubes on an electrode surface displays great interest, as it can be an economic method for electrode production in order to study big biological molecules (i.e. enzymes) with perspective to be used as sensors with great selectivity.

A graphite of 0.7 cm diameter is used as working electrode immersed in Watts solution containing hybrid multi walled carbon nanotubes modified with Al_2O_3 with or without the addition of SDS. The investigation of the mechanism is based on the combination of multiple experimental results using: (a) Cyclic Voltammetry (b) electrodeposition using pulse voltammetry, (c) quartz crystal microbalance, (d) optical microscopy, (e) X-Ray diffraction (XRD) and (f) Scanning Electron Microscopy (SEM).

Εισαγωγή

Κατά τον περασμένο αιώνα παρατηρήθηκε τεράστια ανάπτυξη και χρήση των ηλεκτροχημικών διαδικασιών και συσκευών. Εφαρμογές όπως, οι μπαταρίες, τα κελιά καυσίμου και οι αποθέσεις προόδευαν αισθητά σε αυτή την περίοδο, καταλήγοντας, στις μέρες μας, τα προϊόντα που βασίζονται στα ηλεκτροχημικά φαινόμενα, να αποτελούν, πλέον, μεγάλο τμήμα της βιομηχανίας, αξίας δισεκατομμυρίων δολαρίων. [1]

Οι εξελίξεις της τεχνολογίας καθώς και οι απαιτήσεις που δημιουργούνται από αυτή, επιβάλλουν τη βελτιστοποίηση των μηχανολογικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτές. Η ανάγκη αυτή νέων υλικών με προηγμένες ιδιότητες και βελτιωμένη συμπεριφορά στο περιβάλλον λειτουργίας τους οδήγησε στην παραγωγή μιας νέας κατηγορίας υλικών, τα οποία είναι γνωστά ως σύνθετα υλικά (composite materials). Η ραγδαία ανάπτυξη αυτών των υλικών οφείλεται στο γεγονός ότι συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστατικών που τα απαρτίζουν, με σκοπό τη σύνθεση ενός υλικού με βελτιωμένες μηχανικές, τριβολογικές, οπτικές, χημικές και μαγνητικές ιδιότητες.

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites-MMCs), που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη, αποτελούν μια ειδική κατηγορία υλικών προηγμένης τεχνολογίας, στα οποία η ενισχυτική φάση ενσωματώνεται στη μήτρα με διάφορες τεχνικές, έχοντας ως στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων των μεταλλικών επιφανειών. Η μεταβολή των ιδιοτήτων εξαρτάται από το είδος, το ποσοστό του ενισχυτικού μέσου το οποίο έχει εγκλειστεί στη μεταλλική μήτρα, αλλά και από την ομοιόμορφη κατανομή του σε αυτή. Επιπλέον, με την ενσωμάτωση του ενισχυτικού υλικού πραγματοποιούνται δομικές αλλαγές στη μεταλλική μήτρα, οι οποίες επηρεάζουν και αυτές με τη σειρά τους τις ιδιότητες της επικάλυψης.

Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παρασκευή των σύνθετων αυτών υλικών είναι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά της, όσον αφορά στο κόστος και στην ευελιξία της μεθόδου, είναι: (α) οι χαμηλές θερμοκρασίες εφαρμογής της μεθόδου, (β) η δυνατότητα παραγωγής πλήθους επικαλύψεων επιλέγοντας διαφορετικά είδη ενισχυτικού μέσου, (γ) η δυνατότητα επιλογής συνθηκών, όπως τύπος και πυκνότητα ρεύματος,

pH κ.ά., οι οποίες ελέγχονται εύκολα και τελικά επιτρέπουν την παρασκευή αποθεμάτων με συγκεκριμένη κρυσταλλική οργάνωση και κατ' επέκταση καθορισμένες ιδιότητες, και τέλος (δ) η παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων ελεγχόμενου πάχους, ακόμη και σε επιφάνειες με πολύπλοκο σχήμα, στις οποίες είναι αδύνατο να επιτευχθεί με άλλες τεχνικές, (ε) υψηλοί ρυθμοί παραγωγής.

Η περαιτέρω εξέλιξη της τεχνολογίας, την τελευταία δεκαετία, εντοπίζεται στην παραγωγή και ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών, εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων και των τεχνολογικών εφαρμογών που παρουσιάζουν. Ο όρος νανοσύνθετα αναφέρεται σε σύνθετα τα οποία περιέχουν περισσότερες από μια στερεές φάσεις κατά Gibbs, όπου τουλάχιστον μια από τις διαστάσεις τους είναι της κλίμακας των νανομέτρων. Επιπλέον, οι στερεές φάσεις μπορεί να είναι άμορφες, ημι-κρυσταλλικές, κρυσταλλικές, ή και συνδυασμός των παραπάνω. Έτσι, δημιουργήθηκε μια νέα κατηγορία σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας, τα νανοσύνθετα (nanocomposites). Όπως στην ηλεκτρολυτική απόθεση των απλών μετάλλων, έτσι και στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων, υπάρχουν πολλές πειραματικές παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της συναπόθεσης και επιδρούν στα χαρακτηριστικά των σύνθετων επικαλύψεων, όπως είναι η κρυσταλλική οργάνωση και το ποσοστό των σωματιδίων που εγκλείονται στη μήτρα και, επομένως, στις μηχανικές τους ιδιότητες. [2]

Κεφάλαιο 1

Νικέλιο - Νανοσωλήνες άνθρακα

1.1 Νικέλιο

Το νικέλιο (σύμβολο Ni, ατομικό βάρος 58.71, ατομικός αριθμός 28) είναι ένα αργυρόλευκο χημικό στοιχείο που ανακαλύφθηκε το 1751. Το νικέλιο [7440-02-0] συναντάται ως μέταλλο επικάλυψης επιφανειών σε πάρα πολλές εφαρμογές και αποτελεί ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα και ενδελεχώς μελετημένα μέταλλα επικάλυψης. Βρίσκει εκτεταμένη χρήση σε πολλούς τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας αλλά κυρίως για την παρασκευή ανοξείδωτων χαλύβων, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του. Συγκεκριμένα, το νικέλιο χαρακτηρίζεται από τη δυνατότητα παρασκευής μεγάλης ποικιλίας επικαλύψεων, οι οποίες εμφανίζουν ικανοποιητικές φυσικοχημικές και τριβολογικές του ιδιότητες, αυξημένη αντίσταση σε διάβρωση και σκληρότητα.

Οι κυριότερες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή νανοκρυσταλλικών αποθεμάτων είναι η φυσική απόθεση από αέρια φάση - physical vapor deposition (PVD), η χημική απόθεση από αέρια φάση - chemical vapor deposition (CVD), η απόθεση με χρήση λέιζερ - laser beam deposition, η τεχνική ψεκασμού HVOF - plasma and high-velocity oxygen fuel spraying, κονιομεταλλουργία (powder metallurgy), οι ηλεκτρολυτικές επινικελώσεις κ.α.

Οι ηλεκτρολυτικές επινικελώσεις εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, έναντι των υπολοίπων μεθόδων, όπως ήδη αναφέρθηκε. Βασικό τους πλεονέκτημα αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (τύπου Watt's, χλωριούχα, σουλφαμικά και πυροφωσφορικά), που οδηγούν στην παραγωγή πλήθους τύπων αποθεμάτων, με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης, ενώ παράλληλα, σε βιομηχανικό επίπεδο, απαιτούν μικρό κόστος εγκατάστασης

Τις τελευταίες δεκαετίες το ενδιαφέρον των ερευνητών επικεντρώνεται στη



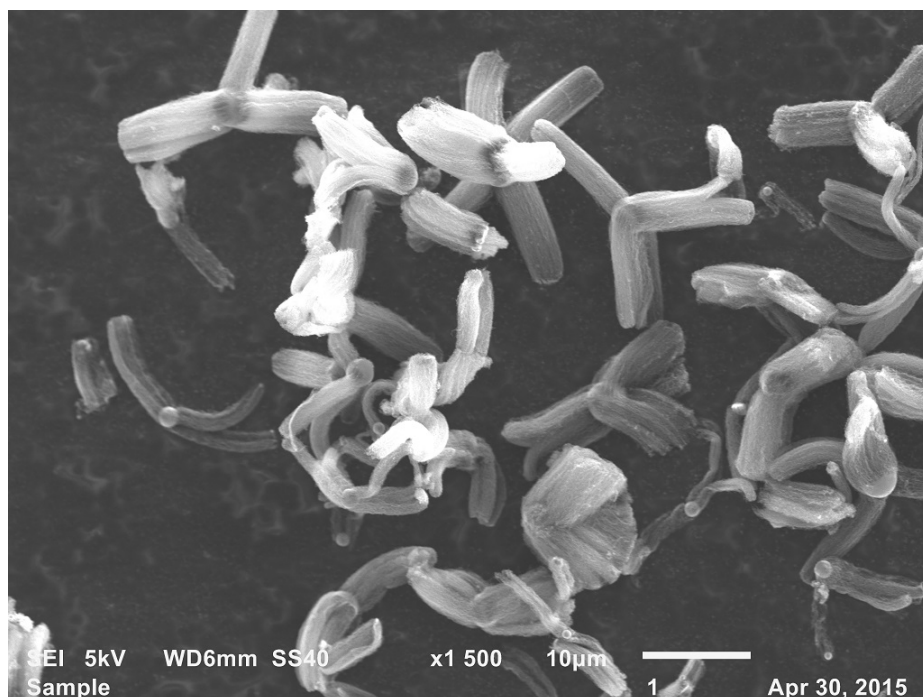
Σχήμα 1.1: Μονοφλοιϊκοί (αριστερά) και πολυφλοιϊκοί (δεξιά) νανοσωλήνες άνθρακα.

διευκρίνιση του μηχανισμού της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου (παρουσία και απουσία οργανικών προσθέτων) και στην σύνδεσή του με τη βελτίωση των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων. Η παραγωγή ηλεκτρολυτικών μεταλλικών επικαλύψεων με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος αποτέλεσε για αρκετές δεκαετίες την κύρια τεχνική επιμετάλλωσης, τόσο στη βιομηχανική πρακτική, όσο και σε επίπεδο έρευνας.

1.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes - CNT)

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε τη δεκαετία του 1950. Ωστόσο, η μεγάλη έκρηξη που οδήγησε στην περαιτέρω αξιοποίησή τους επήλθε μετά την έρευνα του Ιάπωνα Φυσικού Iijima το 1991 στο περιοδικό Nature.

Όσον αφορά στη δομή, οι νανοσωλήνες άνθρακα συγγενεύουν με τη γραφική μορφή περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα. Αποτελούνται ουσιαστικά από αναδιπλωμένα γραφικά φύλλα τα οποία σχηματίζουν κυλίνδρους με διαμέτρους στην νανοκλίμακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα, διακρίνονται σε πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από



Σχήμα 1.2: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) υβριδικών πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα σε αλούμινα $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$. [3]

ένα ή περισσότερα αναδιπλωμένα στρώματα γραφίτη και σε μονού τοιχώματος (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs), τα οποία εμφανίζουν μόνο ένα αναδιπλωμένο στρώμα γραφίτη σε σχήμα κυλίνδρου. Εξαιτίας των ασυνήθιστων και ξεχωριστών τους ιδιοτήτων (δομικών, μηχανικών και ηλεκτρικών), οι CNTs αποτελούν υλικά εφαρμόσιμα σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας, και γι'αυτό το λόγο έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ερευνητικού κόσμου.

Τα άκρα των κυλίνδρων που προαναφέραμε εμφανίζονται κάποιες φορές να έχουν ημισφαιρικό σχήμα δηλαδή δομή μισού μορίου φουλερενίου, εντούτοις ως επί το πλείστον έχουν επίπεδη μορφή με ένα δακτύλιο από πεντάγωνα στο όριο μετάβασης προς το κυλινδρικό τους τμήμα. Οι νανοσωλήνες μπορούν να εμφανίσουν ανοικτά ή κλειστά άκρα. Επίσης, τα άκρα τους μπορούν να τερματίζονται με ημισφαίρια διαφόρων φουλερενίων. Από το συνδυασμό εξαγώνων και τουλάχιστον 6 πενταγώνων, απορρέουν κλειστά άκρα νανοσωλήνων. Ο τερματισμός είναι δυνατόν να γίνει με κλειστά άκρα κωνικής ή και ημιδακτυλιοειδούς μορφής.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν υβριδικοί πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα ενδοφθαλμισμένοι σε σφαιρικά σωματίδια αλούμινας $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, διαστάσεως μικρομέτρων (μm) [3]. Η σύνθεσή τους πραγματοποιή-

ήθηκε με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) και τη μετέπειτα ανάπτυξή τους στη σφαιρική επιφάνεια της $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, χωρίς κάποια προκαταεργασία. Στο Σχήμα 1.2 απεικονίζεται μικροφωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπου διακρίνεται η ομοιόμορφη ανάπτυξη των νανοσωλήνων υπό τη μορφή έξι κλάδων γύρω από την επιφάνεια της αλούμινας. Η χρήση της αλούμινας ως υπόστρωμα έχει το πλεονέκτημα ότι η συμμετρική γεωμετρία της υποβοηθά την αποτελεσματική διασπορά των νανοσωλήνων. Επιπρόσθετα, η αλούμινα εμφανίζει εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα, διηλεκτρικές ιδιότητες, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, που ευνοούν την ανάπτυξη ανεπτυγμένων και πολυλειτουργικών υβριδικών δομών, που βρίσκουν χρήση σε πλήθος εφαρμογών.

1.3 Ηλεκτροχημική συναπόθεση μετάλλου και σωματιδίων

Το 1972 ο Guglielmi μελέτησε συστήματα σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας και συγκεκριμένα των Ni / SiC και Ni / TiO₂ και πρότεινε ένα μηχανισμό προσρόφησης δύο σταδίων για να εξηγήσει τον τρόπο με τον οποίο ενσωματώνονται τα μικροσωματίδια στην μεταλλική απόθεση, λαμβάνοντας υπόψη και τα ηλεκτροφορητικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα.

Στο πρώτο στάδιο, τα σωματίδια είναι πλαισιωμένα από ένα νέφος προσροφημένων ιόντων και καθώς πλησιάζουν την κάθοδο, προσροφώνται «χαλαρά» στην επιφάνειά της – στάδιο ασθενούς ρόφησης. Στο δεύτερο στάδιο τα σωματίδια, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, αποβάλουν τη στοιβάδα που τα περιβάλλει λόγω αναγωγής, προσροφώνται ισχυρά στην κάθοδο – στάδιο ισχυρής ρόφησης – και παγιδεύονται από την αναπτυσσόμενη μεταλλική στοιβάδα.

Με τον τρόπο αυτό, το μοντέλο εξηγεί ικανοποιητικά την επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος στο κατ' όγκο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων στο απόθεμα. Στο μηχανισμό αυτό, ο βασικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η εξέλιξη του φαινομένου είναι το φορτίο των μικροσωματιδίων, το οποίο εκφράζεται από το δυναμικό ζ. Το κυριότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει το μοντέλο αυτό είναι ότι, σημαντικές παράμετροι της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, όπως είναι η θερμοκρασία, η υδροδυναμική του συστήματος (είδος ανάδευσης, ηλεκτρόδιο RDE), το pH, η σύσταση του λουτρού, το μέγεθος αλλά και το είδος των σωματιδίων, λαμβάνονται υπόψη μόνο εμπειρικά ή ημι - εμπειρικά [4].

Όσον αφορά στο μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη θεωρία του Guglielmi, μια, ενδιαφέρουσα, αναλυτική, προσέγγιση που το περιγράφει, λαμβ

βάνοντας υπόψη τη θεωρία δύο σταδίων, της χαλαρής και ισχυρής προσρόφησης, έχει ως ακολούθως:

Θεωρώντας ότι πραγματοποιείται μόνο φυσική προσρόφηση και η συγκέντρωση των σωματιδίων είναι $[A]$ η αντίδραση που περιγράφει την ισορροπία είναι:



όπου k_1 , η κινητική σταθερά της δράσης της προσρόφησης και k_{-1} , η κινητική σταθερά της εκρόφησης. Τότε, ο ρυθμός προσρόφησης θα είναι:

$$\frac{d[A - *]}{dt} = k_1[A][*] - k_{-1}[A - *] \quad (1.2)$$

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μονάδες που πρέπει να έχει ο κάθε όρος της εξίσωσης 1.2. Έτσι, για τον πρώτο όρο οι μονάδες θα είναι $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ και για το δεύτερο όρο, k_1 σε $\text{mol}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, $[A]$ σε mol cm^3 , $[*]$ σε $[A]$ σε mol cm^{-3} , k_{-1} σε s^{-1} και $[A - *]$ σε mol cm^{-2} .

Τότε, η μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση $[S_{\max}]$, σε mol cm^{-2} , θα είναι:.

$$[S_{\max}] = [A - *] \quad (1.3)$$

Ορίζοντας ως σ το ποσοστό των σωματιδίων που έχουν ροφηθεί ασθενώς, προκύπτει:

$$\sigma = \frac{[A - *]}{[S_{\max}]} \quad (1.4)$$

και διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις 1.2 και 1.4 είναι:

$$\frac{d\sigma}{dt} = k_1[A] \frac{([S_{\max}] - [A - *])}{[S_{\max}]} - k_{-1}\sigma \quad (1.5)$$

σε συνθήκες στατικής κατάστασης θα είναι:

$$\frac{d\sigma}{dt} = k_1[A](1 - \sigma) - k_{-1}\sigma = 0 \quad (1.6)$$

ή

$$k_1[A] - k_1[A]\sigma - k_{-1}\sigma = 0 \quad (1.7)$$

$$k_1[A] - \sigma(k_1[A] + k_{-1}) = 0 \quad (1.8)$$

λύνοντας ως προς σ ,

$$\sigma = \frac{k_1[A]}{k_1[A] + k_{-1}} \quad (1.9)$$

και θέτοντας, όπου $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$, προκύπτει:

$$\sigma = \frac{K[A]}{K[A] + 1} \quad (1.10)$$

Λαμβάνοντας υπόψη και τη συγκέντρωση $[A_{\text{ads}}]$ των ισχυρά προσροφημένων σωματιδίων η εξίσωση 1.5 γίνεται:

$$\frac{d\sigma}{dt} = k_1[A] \frac{([S_{\text{max}}] - [A - *] - [A_{\text{ads}}])}{[S_{\text{max}}]} - k_{-1}\sigma \quad (1.11)$$

Κάνοντας την παραδοχή ότι τα ασθενώς και ισχυρώς ροφημένα σωματίδια μπορούν να έχουν την ίδια κάλυψη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ορίζεται η παράμετρος θ που είναι ίση:

$$\theta = \frac{[A_{\text{ads}}]}{[S_{\text{max}}]} \quad (1.12)$$

Έτσι,

$$\frac{d\sigma}{dt} = k_1[A](1 - \sigma - \theta) - k_{-1}\sigma \quad (1.13)$$

και επιλύοντας σε στατική κατάσταση:

$$k_1[A](1 - \sigma) - k_1[A]\theta - k_{-1}\sigma = 0 \quad (1.14)$$

ή

$$k_1[A] - k_1[A]\sigma - k_1[A]\theta - k_{-1}\sigma = 0 \quad (1.15)$$

ή

$$k_1[A] - k_1[A]\theta - \sigma(k_1[A] + k_{-1}) = 0 \quad (1.16)$$

ή

$$k_1[A](1 - \theta) - \sigma(k_1[A] + k_{-1}) = 0 \quad (1.17)$$

και λύνοντας ως προς σ θα είναι:

$$\sigma = \frac{k_1[A]}{k_1[A] + k_{-1}}(1 - \theta) \quad (1.18)$$

και αντίστοιχα, όπως στην προηγούμενη περίπτωση της ασθενούς ρόφησης, θέτοντας όπου $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$, προκύπτει:

$$\sigma = \frac{K[A]}{K[A] + 1}(1 - \theta) \quad (1.19)$$

Το επόμενο βήμα που εξετάζεται, είναι η μετατροπή των ασθενώς ροφημένων σωματιδίων σε ισχυρά, δηλαδή η δράση που περιγράφεται κατωτέρω:



Τότε, η κινητική της εξίσωσης θα είναι:

$$\frac{d[A_{\text{ads}}]}{dt} = k_2[A - *] = k_2(E)[A - *] \quad (1.21)$$

όπου $k_2(E)$ είναι συνάρτηση του δυναμικού και διαιρώντας με $[S_{\text{max}}]$ την εξίσωση 1.21 προκύπτει:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(E)\sigma \quad (1.22)$$

Έστω τώρα ότι η συνάρτηση $k_2(E)$ γράφεται ως εξής:

$$k_2(E) = \bar{k}_2 e^{\beta E} \quad (1.23)$$

όπου \bar{k}_2 κινητική σταθερά, ανεξάρτητη του δυναμικού και η εξάρτηση με το δυναμικό είναι εκθετική. Τότε, η εξίσωση 1.21 γίνεται:

$$\frac{d\theta}{dt} = \bar{k}_2 e^{\beta E} \frac{k[A]}{k[A] + 1}(1 - \theta) \quad (1.24)$$

η οποία εκφράζει το ρυθμό παραγωγής των ισχυρά ροφημένων σωματιδίων. Αναφορικά, στα φορτισμένα σωματίδια που επικάθονται στο ηλεκτρόδιο, η γενική περίπτωση είναι:



όπου $k_3(E)$ η κινητική αυτής της δράσης. Από το νόμο του Faraday μπορεί να υπολογιστεί η εναποτιθέμενη μάζα:

$$\delta m_M = \frac{ItMB_M}{nF} \quad (1.26)$$

και λύνοντας ως προς τη μεταβολή του όγκου, με χρήση της πυκνότητας,

$$d_m = \frac{m_M}{V_M} \quad (1.27)$$

η εξίσωση 1.26 γίνεται:

$$\delta V_M = \frac{ItMB_M}{nFd_M} \quad (1.28)$$

και ο ρυθμός παραγωγής των φορτισμένων σωματιδίων θα είναι:

$$\frac{\delta V_M}{dt} = \frac{iMB_M}{nFd_M} \quad (1.29)$$

Ο συνολικός συνεπώς όγκος αποτελεί το άθροισμα του όγκου των ισχυρά ροφημένων και των φορτισμένων σωματιδίων,

$$V = V_{ads} + V_M \quad (1.30)$$

όμως,

$$\alpha = \frac{V_{ads}}{V_M} \quad (1.31)$$

και,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_{ads}}{dt} + \frac{dV_M}{dt} \quad (1.32)$$

Από τις εξισώσεις 1.30, 1.31 θα είναι,

$$V = \alpha V + V_M \quad (1.33)$$

οπότε η εξίσωση 1.32 με αντικατάσταση γίνεται,

$$\frac{dV}{dt} = \alpha \frac{dV}{dt} + \frac{dV_M}{dt} \quad (1.34)$$

ή

$$\frac{dV}{dt}(1 - \alpha) = \alpha \frac{dV_M}{dt} \implies \frac{dV}{dt} = \frac{dV_M}{(1 - \alpha)dt} \quad (1.35)$$

και

$$\frac{dV_M}{dt} = \frac{iMB_M}{nFd_M(1 - \alpha)} \quad (1.36)$$

Αναφορικά στην πυκνότητα ρεύματος i , αυτή εξαρτάται μόνο από την αρχική σχέση 1.25, κατά συνέπεια οι αναγωγές καθορίζονται από την εξίσωση Butler - Volmer. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη ότι η κινητική σταθερά k_3 είναι εξάρτηση του δυναμικού το ρεύμα I θα είναι:

$$I = nFA\bar{k}_3 e^{-\frac{\alpha cnFE}{RT}} \quad (1.37)$$

και η πυκνότητα ρεύματος θα είναι:

$$i = nF(1 - \theta)\bar{k}_3 e^{-\frac{\alpha cnF}{RT}E} \quad (1.38)$$

ή

$$i = i_0(1 - \theta)e^{-\frac{\alpha cnF}{RT}E} \quad (1.39)$$

όπου i_0 η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Η εξίσωση αυτή είναι κατά προσέγγιση σωστή, δεδομένου ότι θα έπρεπε να υπάρχει και διορθωτικός όρος. Με αντικατάσταση στη σχέση 1.36 προκύπτει:

$$\frac{dV_M}{dt} = \frac{MB_M i e^{-\frac{E}{\beta}}(1 - \theta)}{nFd_M(1 - \alpha)} \quad (1.40)$$

1.4 Λουτρό Watts

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά τύπου Watts αποτελούν τη βάση των περισσότερων σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για τη βιομηχανική επινικέλωση. Βεβαίως, στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται και άλλα λουτρά χαρακτηριζόμενα ως στιλπνά (bright), ημίστιλπνα (semibright), σκληρά (hard) κ.λ.π. Όλα όμως περιέχουν ένα ή περισσότερα από τα βασικά συστατικά του λουτρού Watts.

Η ευρεία χρήση του οφείλεται στο ότι παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, μειώνει σημαντικά τον χρόνο παρασκευής της επικάλυψης και αυξάνει την απόδοση σε αποτιθέμενο μέταλλο. Τα λουτρά αυτά θεωρούνται κατάλληλα για την παρασκευή λείων μεταλλικών επιφανειών. Τα λουτρά Watts που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι πιο πυκνά από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν καταρχάς, ώστε να επιτυγχάνονται μεγαλύτερες ταχύτητες απόθεσης και καλύτερης ποιότητας επιστρώσεις. Η σύνθεση του λουτρού Watts κυμαίνεται μεταξύ των παρακάτω ορίων:

- Εξαϋδρικό θειικό νικέλιο, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 240 - 340 g/L
- Εξαϋδρικό χλωριούχο νικέλιο, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 30 - 60 g/L
- Βορικό οξύ, H_3BO_3 : 30 - 45 g/L

Το εξαϋδρικό θειικό νικέλιο, είναι το κύριο συστατικό του λουτρού Watts. Έχει επιλεγεί, διότι είναι μη πτητικό, μη υγροσκοπικό, ευδιάλυτο, το φθινότερο και βρίσκεται εύκολα στο εμπόριο. Το ανιόν του άλατος είναι σταθερό,

δεν ανάγεται στην κάθοδο και δεν οξειδώνεται στην άνοδο. Τα κατιόντα του νικελίου βρίσκονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε μορφή ένυδρων συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Το εξαϋδρικό χλωριούχο νικέλιο χρησιμοποιείται υπό τη μορφή του εξαϋδρικού άλατος, διότι αφενός βρίσκεται εύκολα στην αγορά, αφετέρου το άνυδρο άλας είναι εξαιρετικά υγροσκοπικό αποτελούμενο από «διαρρέοντες» κρυστάλλους, δηλαδή ρευστοποιείται σε ταχύτατο χρονικό διάστημα λόγω απορρόφησης υγρασίας από το περιβάλλον. Ο ρόλος του ανιόντος χλωρίου είναι σημαντικός στην επινικέλωση. Η κύρια λειτουργία του ανιόντος χλωρίου είναι η βελτίωση της διαλυτοποίησης της ανόδου, διότι περιορίζει την ανοδική πόλωση, η οποία αλλιώς θα οδηγούσε σε παθητικοποίηση της ανόδου λόγω δημιουργίας μονοξειδίου του νικελίου, NiO , επιφανειακά. Το ανιόν χλωρίου επίσης αυξάνει την αγωγιμότητα του λουτρού και έχει ορισμένες ευνοϊκές επιδράσεις στο επίθεμα. Η κυριότερη από αυτές είναι η αύξηση της ικανότητας παρακολουθήσεως λεπτομερειών του υποστρώματος ως αποτέλεσμα αύξησης της ηλεκτροχημικής απόδοσης, της αγωγιμότητας του λουτρού και της κλίσης της καμπύλης καθοδικής τάσης - πυκνότητας ρεύματος. Υποβοηθά συνεπώς στην ομοιόμορφη απόθεση ισοπαχούς επίστρωσης σε υπόστρωμα με πολύ «δύσκολες» λεπτομέρειες, όπως π.χ. χαράξεις με μικρό λόγο ανοίγματος - βάθους.

Το βορικό οξύ, H_3BO_3 , είναι ένα μονοβασικό, πολύ ασθενές οξύ που λειτουργεί ως ρυθμιστικό του pH της καθοδικής στοιβάδας. Χωρίς αυτόν τον ρυθμιστικό παράγοντα οι επιστρώσεις τείνουν να είναι σκληρές, να σπάνε και να παρουσιάζουν επιφανειακές ανωμαλίες. Η μέγιστη ρυθμιστική ικανότητα του βορικού οξέος εμφανίζεται για pH μεταξύ 5 και 6. Σε ορισμένα βιομηχανικά λουτρά επινικέλωσης ειδικών χρήσεων χρησιμοποιούνται και άλλα ρυθμιστικά, αλλά το βορικό οξύ γενικά προτιμάται διότι είναι σταθερό, μη πτητικό και δίνει λευκότερα επιθέματα. Η συγκέντρωσή του δεν επηρεάζει τη δράση του λουτρού Watts [5].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το λουτρό Watts με την προσθήκη των υβριδικών νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και της τασιενεργούς ουσίας Sodium Dodecyl Sulfate - SDS. Πρόκειται για ανιονική επιφανειοδραστική οργανική ουσία που έχει ως σκοπό να εξασφαλίσει την αποτελεσματική διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στο διάλυμα Watts.

Κεφάλαιο 2

Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα σε διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος με ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 50 mV/s και άκρα το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και τα +1.8V. Κατά τη μικρότερη ταχύτητα σάρωσης των 10 mV/s η πρώτη ανοδική κορυφή εμφανίζεται στα -0.06 V και σύμφωνα με τον Erelboin [6] οφείλεται στην οξείδωση του στοιχειακού νικελίου προς Ni_{ads}^+ σύμφωνα με τη δράση:



Το Ni_{ads}^+ δρα ως ενδιάμεσο προϊόν που καταναλώνεται για την μετέπειτα παραγωγή του Ni^{2+} , αλλά και σχηματίζει πιθανώς κάποιο παθητικό οξείδιο, γεγονός που δικαιολογεί την πώση της πυκνότητας ρεύματος, μέχρι την εμφάνιση της επόμενης ανοδικής κορυφής [6], σύμφωνα με τη δράση:

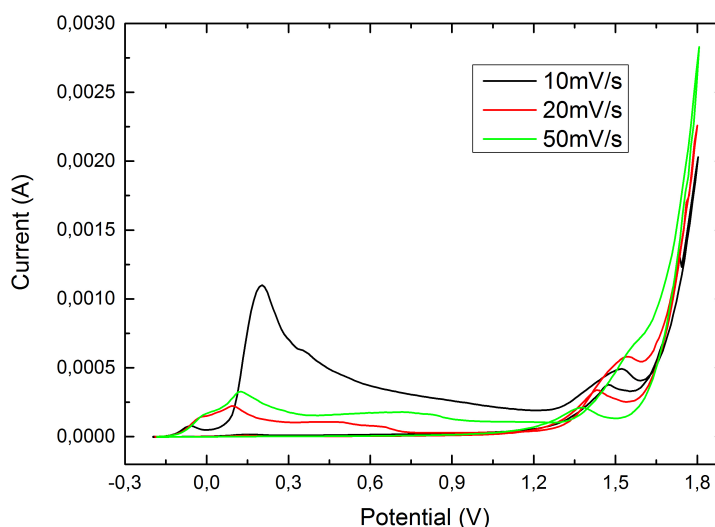


Σε μεγαλύτερες ταχύτητες σάρωσης η ανοδική κορυφή μετατοπίζεται σε λιγότερο αρνητικές τιμές και μετατρέπεται σε ανοδικό σκαλοπάτι στα -0.02 V για 20 mV/s και 0 V για 50 mV/s, ενώ παράλληλα εμφανίζει την τάση συνένωσης με την επόμενη ανοδική κορυφή. Η ευδιάκριτη εμφάνιση της κορυφής αυτής μόνο σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης, πιθανώς οφείλεται στην αργή κινητική της δράσης στην οποία αντιστοιχεί.

Η επόμενη ανοδική κορυφή εμφανίζεται στα +0.2 V για ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s και αντιστοιχεί στην οξείδωση του Ni_{ads}^+ προς Ni^{2+} , σύμφωνα με τη δράση:



14 Κεφάλαιο 2. Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον



Σχήμα 2.1: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (ανοδικά).

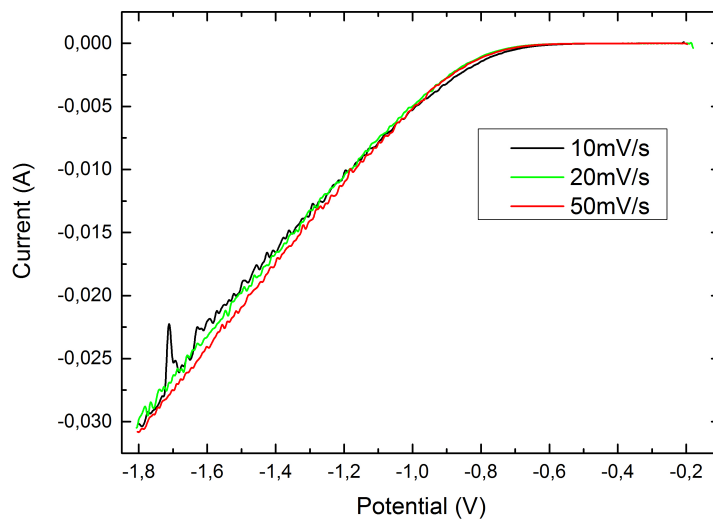
Η υψηλότερη ταχύτητα σάρωσης έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση της κορυφής σε χαμηλότερο δυναμικό, στα 0.1 V και με αισθητά χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος για ταχύτητες σάρωσης 20, 50 mV/s από ότι για 10 mV/s.

Σε υψηλότερο δυναμικό περίπου +1.5 V παρατηρείται και τρίτη ανοδική κορυφή, η οποία για ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s έχει τη μορφή σκαλοπατιού και οφείλεται στη μετατροπή του Ni^{2+} σε οξειδίό του ανώτερης οξειδωτικής βαθμίδας.

Κατά την αντίθετη φορά από το δυναμικό +1.8 V μέχρι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος παρατηρείται ανοδική κορυφή στα +1.5 V, που αντιστοιχεί στην αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή τη μετατροπή του οξειδίου σε Ni_{ads}^+ .

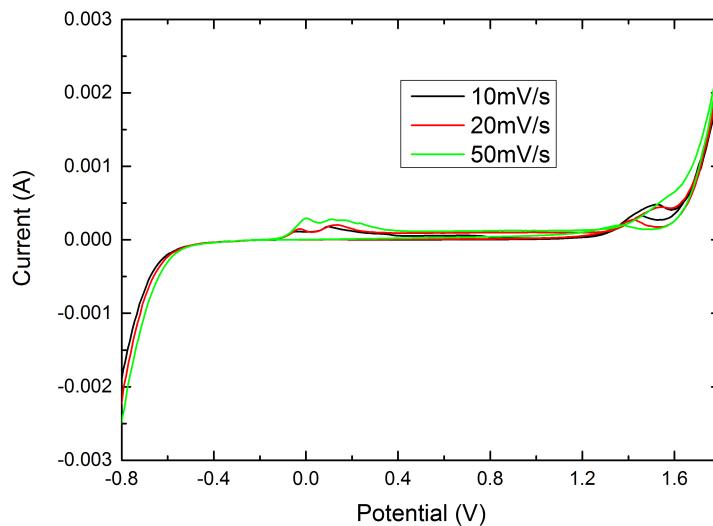
Με τα παραπάνω ολοκληρώνεται η μελέτη του ανοδικού τμήματος σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης σε όξινο περιβάλλον. Κατ' αντιστοιχία πραγματοποιείται η μελέτη του καθοδικού τμήματος προκειμένου να αντληθούν πληροφορίες της συμπεριφοράς του νικελίου. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα σε διάλυμα ίδιας σύστασης με ταχύτητα σάρωσης 10, 20, 50 mV/s. Η μεταβολή της ταχύτητας σάρωσης δεν επηρεάζει τη μορφή των διαγραμμάτων, ενώ η πυκνότητα ρεύματος παραμένει σχεδόν μηδενική μέχρι το δυναμικό -0.7 V όπου και εμφανίζει συνεχή αύξηση μέχρι την τελική τιμή δυναμικού των -1.8 V. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οφείλεται στη δράση αναγωγής των υδρογονοκατιόντων.

Η συνολική συμπεριφορά του νικελίου σε όξινο περιβάλλον παρουσιάζε-



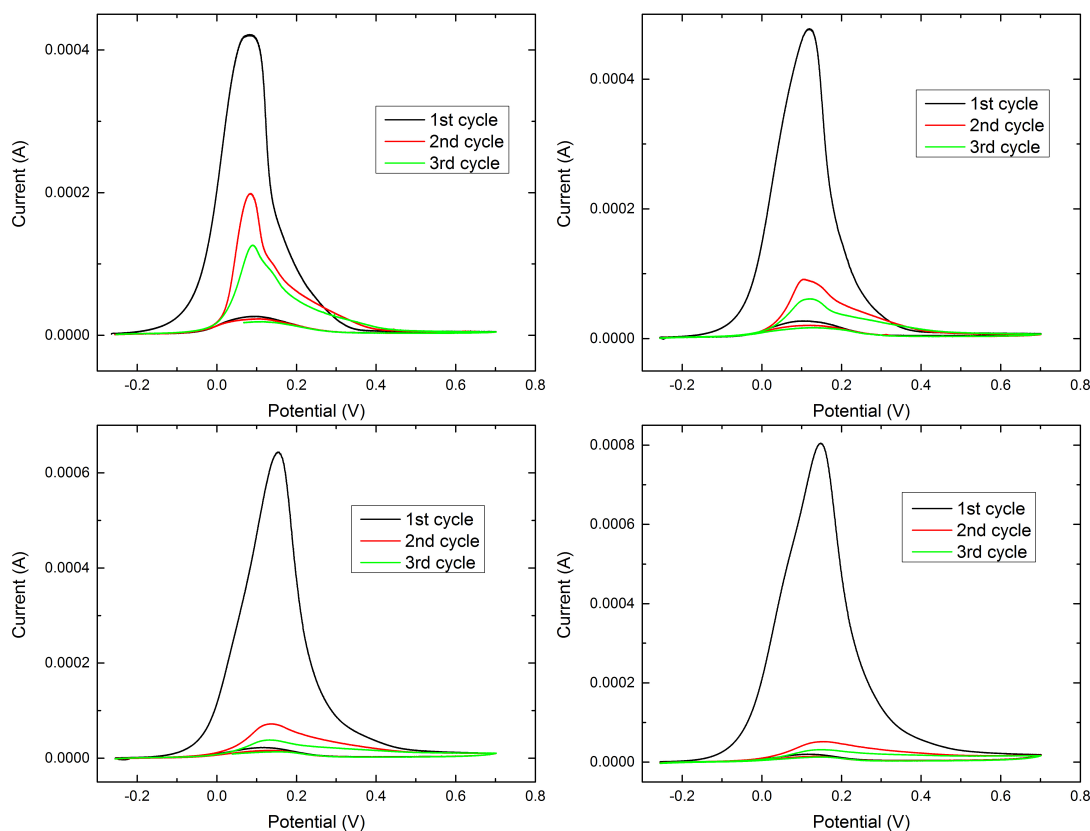
Σχήμα 2.2: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (καθοδικά).

ται στο κυκλικό βολταμμογράφημα με άκρα τα δυναμικά +1.8 V, -0.8 V που απεικονίζεται στο Σχ. 2.3. Η συμπεριφορά δεν επηρεάζεται από την ταχύτητα σάρωσης και εμφανείς είναι μόνο οι περιοχές παραγωγής οξυγόνου ανοδικά, από +1.5 V και αναγωγής υδρογονοκατιόντων από -0.6 V. Εφόσον



Σχήμα 2.3: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης.

16 Κεφάλαιο 2. Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον



Σχήμα 2.4: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος σε ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 50, 100 mV/s (οξειδίο).

εξετάστηκε η συμπεριφορά του νικελίου ανοδικά και καθοδικά, διαπιστώνεται ότι παρουσιάζει ενδιαφέρον η δημιουργία οξειδίου, γι' αυτό και πραγματοποιήθηκε περαιτέρω διερεύνηση. Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα σε διάλυμα ίδιας σύστασης με ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 50, 100 mV/s και άκρα το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και τα +0.7V.

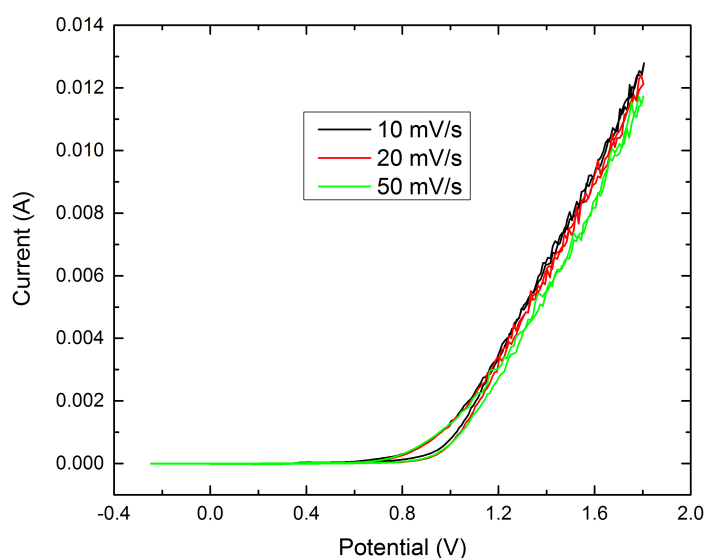
Σε κάθε περίπτωση πραγματοποιήθηκαν τρεις συνεχόμενοι κύκλοι από όπου και εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Η περιοχή σάρωσης εμφανίζει μία ανοδική κορυφή η οποία με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης μετατοπίζεται σε ελαφρώς θετικότερες τιμές δυναμικού. Όμως σε κάθε ταχύτητα σάρωσης ο δεύτερος και τρίτος κύκλος εμφανίζουν την ανοδική κορυφή στην ίδια σχεδόν τιμή δυναμικού. Αναλυτικότερα, η ανοδική κορυφή εμφανίζεται σε δυναμικό +0.08V για ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s και στα +0.12V, +0.15V, +0.15V για ταχύτητες σάρωσης 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s αντίστοιχα. Παρατηρείται συνεπώς ότι το δυναμικό στο οποίο εμφανίζεται η ανοδική κορυφή σταθεροποιείται σε υψηλές ταχύτητες

σάρωσης.

Παράλληλα, η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης επηρεάζει την ένταση της ανοδικής κορυφής. Έτσι, για τη μικρότερη ταχύτητα των 10 mV/s η ένταση ρεύματος έχει τιμή +0.00042 A, ενώ για ταχύτητα 20 mV/s η ένταση της κορυφής αυξάνεται ελαφρώς και γίνεται +0.00047 A. Η μεταβολή αυτή γίνεται αισθητά μεγαλύτερη κατά την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης από τα 20 mV/s στα 50 mV/s και 100 mV/s, εμφανίζοντας τιμές ρεύματος +0.00064 A και +0.0008 A αντίστοιχα. Προκειμένου να ερμηνευθεί η διαφορά των εντάσεων των κορυφών με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης, υπολογίστηκε για κάθε περίπτωση το φορτίο που ανταλλάχθηκε από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μέχρι τα +0.7 V. Διαπιστώθηκε ότι με αύξουσα την ταχύτητα σάρωσης, το φορτίο που ανταλλάχθηκε είναι 7.48, 4.27, 2.37 1.68 mC. Η μείωση που παρατηρείται στο φορτίο αποτελεί σαφή ένδειξη ότι η κινητική της αντίδρασης είναι αργή για τον λόγο αυτό ο ρυθμός παραγωγής του οξειδίου ελαττώνεται με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης.

Ανεξάρτητα από την ταχύτητα σάρωσης, ο δεύτερος και τρίτος κύκλος εμφανίζουν μεγάλη μείωση του ρεύματος. Η μείωση αυτή οφείλεται στη δημιουργία οξειδίου που τείνει να παθητικοποιήσει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Δεδομένου όμως ότι κατά την επιστροφή από τα +0.7 V δεν εμφανίζεται κάποια δράση διάλυσής του σχηματιζόμενου οξειδίου, κατά τους επόμενους κύκλους το ρεύμα συνεχώς μειώνεται. Παράλληλα όμως, παρατηρείται ότι,



Σχήμα 2.5: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.5 M καυστικού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (ανοδικά).

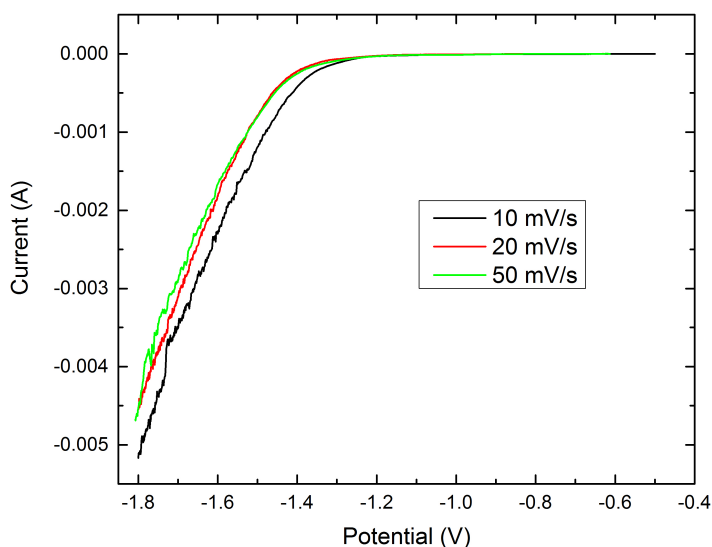
18 Κεφάλαιο 2. Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον

μειούμενης της ταχύτητας σάρωσης, απαιτούνται περισσότεροι κύκλοι προκειμένου να προκύψει το ρεύμα παθητικοποίησης.

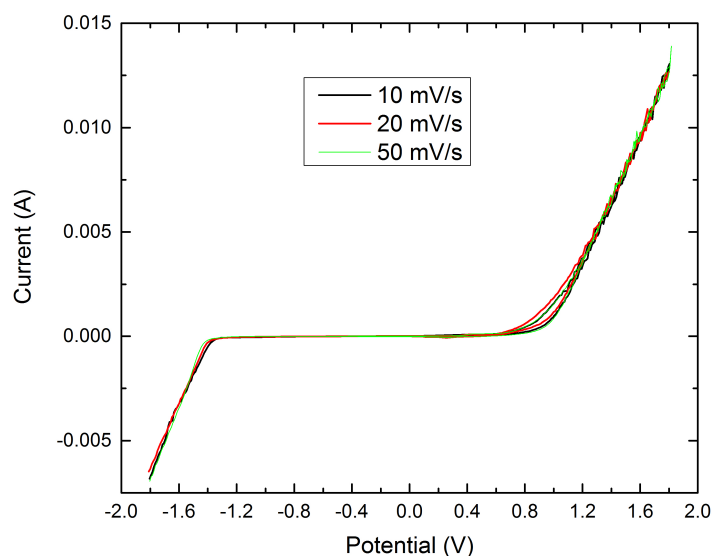
Όσο μεγαλώνει η ταχύτητα σάρωσης οι κορυφές έχουν την τάση να συνενωθούν. Έτσι, για ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s η πρώτη κορυφή εμφανίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη σε δυναμικό -0.05 V, ενώ η επόμενη κορυφή έχει πάρει τη μορφή σκαλοπατιού και η τελευταία κορυφή εμφανίζεται στο ίδιο δυναμικό των +0.2 V. Η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης στα 50 mV/s έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία μόνο μίας κορυφής σε δυναμικό +0.25 V. Παρατηρείται επίσης ότι, αυξανόμενης της ταχύτητας σάρωσης, η ένταση των κορυφών συνεχώς μειώνεται. Η εμφάνιση των κορυφών αυτών μπορεί να οφείλεται στην πιο αργή κινητική των δράσεων στις οποίες αντιστοιχούν, λόγω της οποίας διακρίνονται μόνο σε χαμηλότερη ταχύτητα σάρωσης.

Ακολούθως εξετάστηκε η συμπεριφορά του νικελίου σε βασικό διάλυμα. Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα σε διάλυμα 0.5 M καυστικού νατρίου με ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 50 mV/s και άκρα το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και τα +1.8 V.

Σε όλες τις περιπτώσεις δεν παρατηρείται ανοδική κορυφή που θα αντιστοιχούσε στην οξείδωση του νικελίου, η πυκνότητα ρεύματος όμως παρουσιάζει αύξηση από δυναμικό +0,8 V και άνω, δράση που αντιστοιχεί στην παραγωγή οξυγόνου. Η απουσία ανοδικής κορυφής οδηγεί στο συμπέρασμα αυθόρμητου σχηματισμού οξειδίου του νικελίου κατά την εμβάπτισή του



Σχήμα 2.6: Καθοδική σάρωση σε διάλυμα 0.5 M καυστικού νατρίου σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης (καθοδικά).



Σχήμα 2.7: Καθοδική σάρωση σε διάλυμα 0.5 M καυστικού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης.

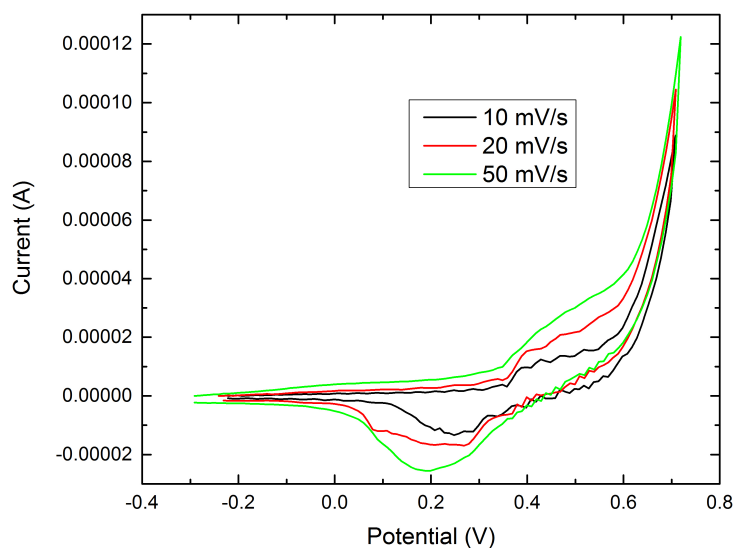
στο διάλυμα που έχει ως αποτέλεσμα την παθητικοποίησή του. Κατά την επιστροφή παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά με την πυκνότητα ρεύματος να είναι σχεδόν μηδενική από +0,8 V και κάτω.

Σε αντιστοιχία με τη μελέτη της συμπεριφοράς του νικελίου σε όξινο περιβάλλον, κατόπιν εξετάστηκε το καθοδικό τμήμα σε βασικό περιβάλλον. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται το βολταμμογράφημα στο ίδιο διάλυμα καυστικού νατρίου με ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 50 mV/s και άκρα το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και τα -1.8 V.

Ούτε και σε αυτή την περίπτωση εμφανίζεται κάποια καθοδική κορυφή σε αντιστοιχία με την ανοδική περιοχή. Η πυκνότητα ρεύματος παραμένει σχεδόν μηδενική μέχρι την τιμή δυναμικού -1.2 V, όπου και αυξάνεται γραμμικά μέχρι τα -1.8 V. Η αύξηση αυτή οφείλεται, όπως και στην περίπτωση του όξινου περιβάλλοντος, στην αναγωγή των υδρογονοκατιόντων. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος στην περίπτωση της ταχύτητας σάρωσης με 10 mV/s δείχνει να ξεκινάει σε λιγότερο αρνητικές τιμές δυναμικού, από ότι στις δύο άλλες περιπτώσεις κατά τις οποίες η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με το δυναμικό δείχνει να έχει σταθεροποιηθεί.

Τα ανοδικά και καθοδικά ευρήματα επιβεβαιώνονται στο Σχήμα 2.7, όπου πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμμετρία με άκρα τα δυναμικά +1.8 V και -1.8 V, με ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 50 mV/s. Εμφανίζονται τρία τμήματα, εκ των οποίων ένα ανοδικό από +0.6 V μέχρι τα +1.8 V, ένα καθοδικό από

20 Κεφάλαιο 2. Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον



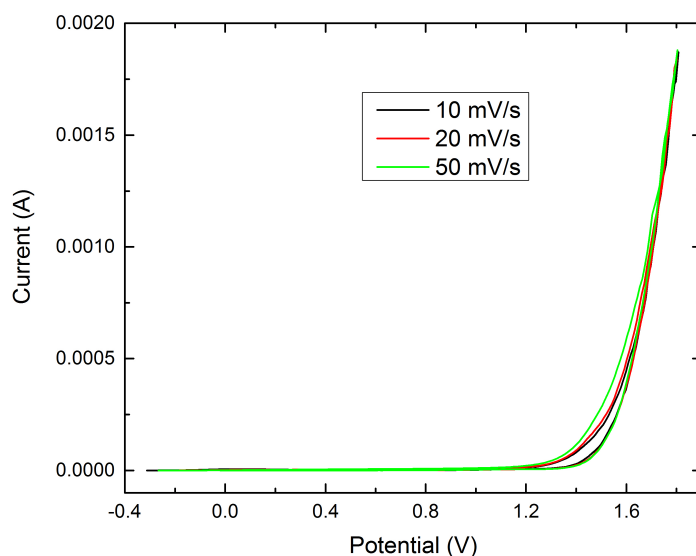
Σχήμα 2.8: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 0.5 M καυστικού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (οξειδίο).

-1.2 V ως -1.8 V και ενδιάμεσα μια παθητικοποιημένη περιοχή, όπου δεν παρατηρείται καμία δράση.

Εξετάζοντας την περιοχή όπου αναμένεται η οξείδωση του νικελίου πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμμετρία με άκρα το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και τα +0.7 V. Έτσι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8, ενώ κατά τις προηγούμενες μετρήσεις δεν παρουσιάστηκε κάποια κορυφή, σε αυτή την περίπτωση για όλες τις ταχύτητες σάρωσης παρατηρείται ένα ανοδικό σκαλοπάτι στα +0.45 V που αντιστοιχεί στην περαιτέρω οξείδωση του αυθόρμητου οξειδίου, που σχηματίστηκε κατά την εμφάνιση, σε ανώτερη οξειδωτική βαθμίδα και μία ακόμα κορυφή στην περιοχή +0.2 V με +0.25 V, που αντιστοιχεί στην αναγωγή του ανωτέρω οξειδίου στην πρώτερη μορφή του, ανάλογα με την ταχύτητα σάρωσης. Η ένταση του ανοδικού σκαλοπατιού και της κορυφής κατά την επιστροφή παρουσιάζεται μεγαλύτερη με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης.

Προκειμένου να ολοκληρωθεί η μελέτη της συμπεριφοράς του νικελίου, στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα σε αλκαλικό διάλυμα 0.1 M θειϊκού νατρίου (Na_2SO_4), pH 6.5, με ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 50 mV/s και άκρα το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και τα +1.8 V.

Η εμφάνιση του ηλεκτροδίου νικελίου στο αλκαλικό διάλυμα θειϊκού νατρίου προκαλεί και σε αυτή την περίπτωση αυθόρμητη δημιουργία οξειδίου του νικελίου που παθητικοποιεί την επιφάνεια. Ως αποτέλεσμα στο εύρος δυναμικού από το ανοιχτό κύκλωμα μέχρι περίπου τα +1.2 V η πυκνότητα



Σχήμα 2.9: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα 1 M θειϊκού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (ανοδικά - αλκαλικό pH).

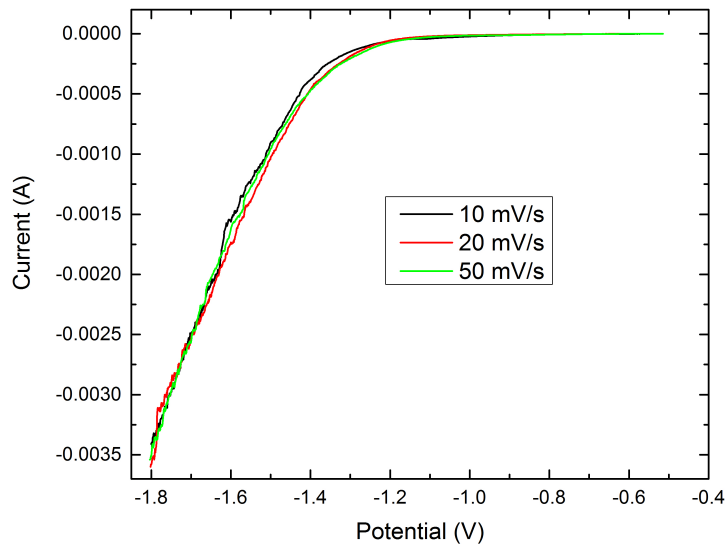
ρεύματος εμφανίζει σταθερή σχεδόν μηδενική τιμή. Από αυτή την τιμή δυναμικού και μέχρι τα +1.8 V η πυκνότητα ρεύματος αυξάνει αισθητά λόγω της παραγωγής οξυγόνου.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζεται το βολταμμογράφημα της καθοδικής σάρωσης στο ίδιο διάλυμα θειϊκού νατρίου με ταχύτητες 10, 20, 50 mV/s και άκρα το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και τα -1.8 V. Όπως και στις υπόλοιπες περιπτώσεις, η μοναδική δράση που παρατηρείται είναι αυτή της αναγωγής των υδρογονοκατιόντων σε δυναμικό -1.2 V μέχρι τα -1.8 V.

Το ολοκληρωμένο κυκλικό βολταμμογράφημα της συμπεριφοράς του νικελίου σε αλκαλικό διάλυμα θειϊκού νατρίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.11 με άκρα τα -1.5 V και +1.8 V. Η ανάλυση του βολταμμογραφήματος επιβεβαιώνει τα επιμέρους ευρήματα της καθοδικής και ανοδικής μελέτης. Έτσι, εμφανίζεται μια μεγάλη περιοχή παθητικοποίησης που εκτείνεται από τα -1.2 V ως τα +1.2 V. Σε θετικά δυναμικά πέραν αυτής της περιοχής δυναμικού, είναι η περιοχή παραγωγής οξυγόνου και, αντίστοιχα, στα αρνητικά δυναμικά, η περιοχή αναγωγής των υδρογονοκατιόντων.

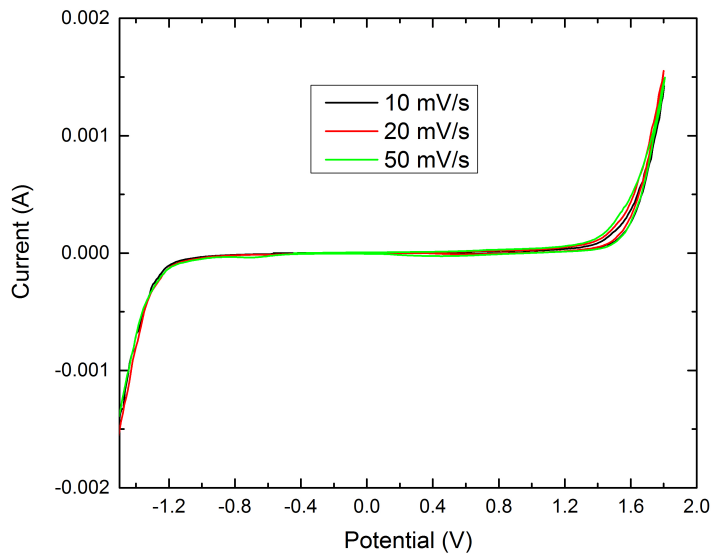
Επιπρόσθετα, καταλήγοντας στο κομμάτι της μελέτης συμπεριφοράς του νικελίου σε αλκαλικό περιβάλλον, πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμμετρία στην περιοχή δυναμικού -0.3 V ως +0.7 V, διερευνώντας την πιθανή εμφάνιση κάποιου οξειδίου. Το αποτέλεσμα αυτών των πειραματικών μετρήσεων έδειξε

22 Κεφάλαιο 2. Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον



Σχήμα 2.10: Καθοδική σάρωση σε διάλυμα 1 M θειϊκού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (αλκαλικό pH).

ότι η πυκνότητα ρεύματος στην περιοχή αυτή είναι εξαιρετικά μικρή, γεγονός που δε δίνει την δυνατότητα εξαγωγής κάποιου ασφαλούς συμπεράσματος και



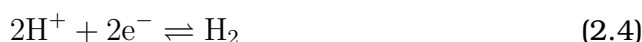
Σχήμα 2.11: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα 1 M θειϊκού νατρίου σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης (αλκαλικό pH).

οφείλεται στην αυθόρμητη παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου νικελίου που παρατηρήθηκε κατά την εμβάπτισή του στο διάλυμα θειϊκού νατρίου.

2.1 Διάγραμμα Pourbaix Νικελίου

Μία συνηθισμένη μέθοδος αναπαράστασης της εξίσωσης Nernst αποτελούν τα διαγράμματα δυναμικού ως προς το pH. Η ιδέα προτάθηκε από τον Ρώσο Marcel Pourbaix, ο οποίος διερεύνησε και κατηγοριοποίησε τη συμπεριφορά πολλών ηλεκτροχημικών συστημάτων, με χρήση θερμοδυναμικών πληροφοριών. Το διάγραμμα Pourbaix δείχνει τις πιθανές φάσεις ισορροπίας ενός υδατικού ηλεκτροχημικού συστήματος, χωρίς να λάβει υπόψη κινητικά δεδομένα και λειτουργεί όπως ένα διάγραμμα φάσεων με διαφορετικούς όμως άξονες, βρίσκοντας συχνή χρήση σε μετρήσεις διάβρωσης. Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζεται το διάγραμμα Pourbaix για το νικέλιο, ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE).

Διακρίνονται, οι διακεκομμένες παράλληλες ευθείες που αντιστοιχούν στην παραγωγή αέριου υδρογόνου (a) και οξυγόνου (b). Σε όξινα διαλύματα η εξίσωση Nernst της αναγωγής των υδρογονοκατιόντων



είναι,

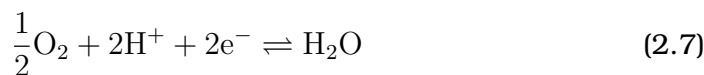
$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.5)$$

και θεωρώντας θερμοκρασία δωματίου (25°C) και ατμοσφαιρική πίεση, ενώ είναι γνωστό ότι $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, προκύπτει με αντικατάσταση:

$$E = 0.0 - 0.059\text{pH} \quad (2.6)$$

που αναπαριστά την ευθεία παραγωγής αέριου υδρογόνου με κλίση 59 mV ανά μονάδα pH.

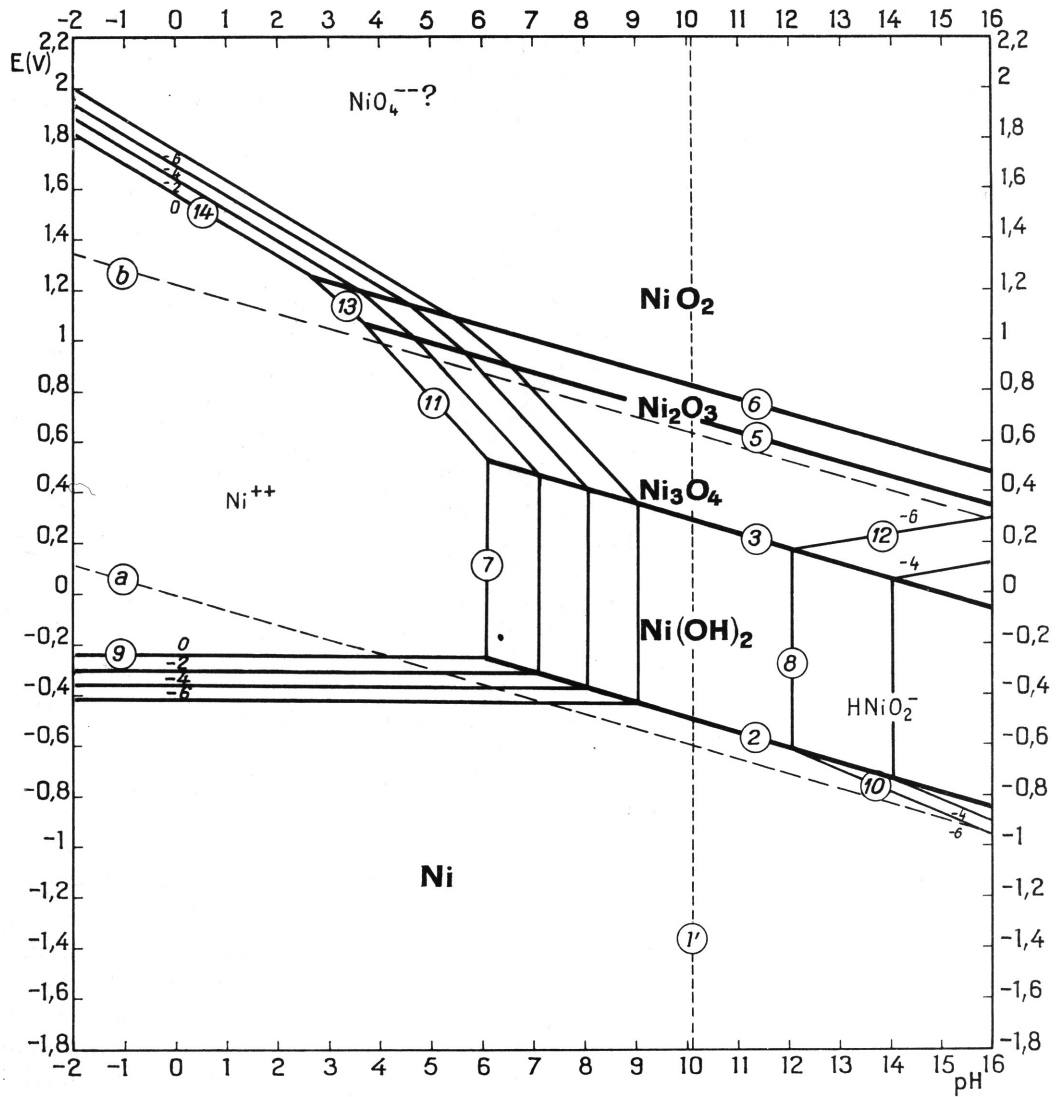
Παρόμοια, η αντίδραση παραγωγής οξυγόνου που αντιστοιχεί στη διακεκομμένη ευθεία (b) του διαγράμματος Pourbaix, είναι :



και θεωρώντας ατμοσφαιρική πίεση, συγκέντρωση του νερού ίση με 1, ενώ $E_{\text{O}_2}^0 = 1.23$, η εξίσωση Nernst σε αυτή την περίπτωση γίνεται:

$$E = 1.23 - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{P_{\text{O}_2}^{0.5}[\text{H}^+]^2} \quad (2.8)$$

24 Κεφάλαιο 2. Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον



Σχήμα 2.12: Διάγραμμα Pourbaix νικελίου σε υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία 25°C (SHE).

ή

$$E = 1.23 - 0.059\text{pH} \quad (2.9)$$

Η διακεκομμένη γραμμή που αντιστοιχεί στην παραγωγή οξυγόνου είναι παράλληλη με αυτή της παραγωγής υδρογόνου.

Παρατηρείται, επίσης, σύμφωνα με τις θερμοδυναμικές προβλέψεις του Pourbaix, μια περιοχή από pH -2 ως περίπου 6 (ευθεία γραμμή 9) όπου η δράση της οξείδωσης του στοιχειακού νικελίου είναι ανεξάρτητη από τη μεταβολή του pH του διαλύματος. Πράγματι, στην περιοχή αυτή, η δράση που πραγματοποιείται είναι:



και η σταθερά ισορροπίας K είναι:

$$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}]} = [\text{Ni}^{2+}] \quad (2.11)$$

Η δράση αυτή περιλαμβάνει μόνο μεταφορά ηλεκτρονίων. Επομένως, με χρήση της εξίσωσης Nernst, θεωρώντας τη συγκέντρωση των ιόντων νικελίου ίση με 1 mol/l και θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$, είναι:

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{2F} \log[\text{Ni}^{2+}] \quad (2.12)$$

όπου $E^0 = -0.25 \text{ V}$ [7]. Κατά συνέπεια, με αντικατάσταση από την εξίσωση 2.12 σχηματίζεται μια οριζόντια γραμμή ανεξάρτητη του pH σε τιμή δυναμικού $E = -0.2795 \text{ V}$, όπως φαίνεται στο διάγραμμα Pourbaix στην ευθεία με αριθμό 9.

Όμως, για την ευθεία με αριθμό 2, στην περιοχή pH από 6 ως 16, παρατηρείται ότι η δράση που περιγράφεται περιλαμβάνει τόσο μεταβολή της συγκέντρωσης υδρογόνου, όσο και μεταφορά ηλεκτρονίων. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση, οι δράσεις που πραγματοποιούνται περιγράφονται από τη σχέση 2.13 και η εξίσωση Nernst γίνεται:



Για τη δράση αυτή είναι γνωστό ότι $E^0 = -0.72 \text{ V}$ [7] και η εξίσωση Nernst γίνεται:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ni}][\text{OH}]^2}{[\text{Ni}(\text{OH})_2]} \quad (2.14)$$

όπου οι συγκεντρώσεις νικελίου και υδροξειδίου του νικελίου είναι ίσες με τη μονάδα. Συνεπώς:

26 Κεφάλαιο 2. Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον

$$E = -0.72 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{OH}]^2 \quad (2.15)$$

ή

$$E = -0.72 + 0.059(14 - \text{pH}) \quad (2.16)$$

και, τελικά

$$E = 0.108 - 0.059\text{pH} \quad (2.17)$$

Ενδεικτικά, για τιμή $\text{pH} = 6$, που είναι το σημείο τομής των ευθειών 9 και 2, προκύπτει το γνωστό $E^0 = -0.25 \text{ V}$ δυναμικό της ισορροπίας [Ni] με $[\text{Ni}^{2+}]$.

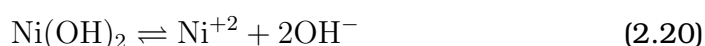
Η κατακόρυφη γραμμή του διαγράμματος Pourbaix με αριθμό 7, αντιστοιχεί σε χημική δράση ανεξάρτητη του δυναμικού. Η σταθερά K που αντιστοιχεί σε αυτή την χημική ισορροπία θα εξαχθεί με χρήση δράσεων ήδη γνωστής ενέργειας Gibbs. Έτσι, θα χρησιμοποιηθούν οι ακόλουθες γνωστές ισορροπίες:



και



για τις οποίες είναι γνωστό το δυναμικό ισορροπίας E_0 με τιμή $+0.257 \text{ V}$ και -0.72 V αντίστοιχα και με πρόσθεσή τους κατά μέλη προκύπτει η χημική πλέον δράση:



Έτσι, με χρήση των σχέσεων,

$$\Delta G^0 = -nFE_0 \implies E_0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (2.21)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{sp}} \quad (2.22)$$

υπολογίζεται αντίστοιχα η ενέργεια Gibbs για τις δύο ηλεκτροχημικές δράσεις και είναι, για τη μεν δράση της οξείδωσης του στοιχειακού νικελίου $\Delta G^0 = -49601 \text{ J/mol}$, για τη δε αναγωγή του υδροξειδίου του νικελίου $\Delta G^0 = 138960 \text{ J/mol}$. Επομένως, η ενέργεια Gibbs για τη χημική αντίδραση της σχέσης 2.19 θα είναι το άθροισμα των επιμέρους ενεργειών και είναι ίση με $\Delta G^0 = 89359 \text{ J/mol}$. Όμως,

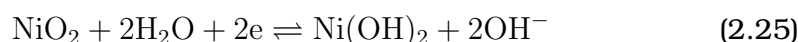
$$\Delta G^0 = -RT \ln K \implies \ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2.23)$$

και από την ανωτέρω εξίσωση η σταθερά K θα είναι ίση με 2.169×10^{-16} . Η σταθερά K για τη συγκεκριμένη χημική αντίδραση δίνεται, επίσης, από τη σχέση:

$$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{OH}]^2} \quad (2.24)$$

από όπου, με τη θεώρηση της συγκέντρωσης 1 mol/l των ιόντων νικελίου, είναι δυνατός ο υπολογισμός του pOH και εν τέλει του pH . Με αντικατάσταση στην 2.24 το pH είναι περίπου ίσο με 6.2. Η διαφορά που εμφανίζεται μεταξύ της υπολογισθείσας τιμής και της τιμής $\text{pH} = 6$ στο διάγραμμα Pourbaix, αποδίδεται πιθανώς στην ακρίβεια των πράξεων των υπολογισμών.

Αναφορικά στην ευθεία γραμμή 6, αφορά στη μετατροπή του υδροξειδίου του νικελίου σε οξειδίο του νικελίου, όπως περιγράφεται από την ακόλουθη ηλεκτροχημική αντίδραση:



Για την αντίδραση αυτή είναι γνωστό το δυναμικό $E^0 = +0,49 \text{ V}$ και η εξίσωση Nernst θα είναι:

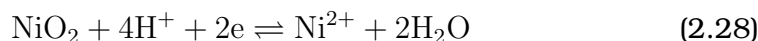
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2][\text{OH}]^2}{[\text{NiO}_2][\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (2.26)$$

και επιλύοντας, όπου οι συγκεντρώσεις $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, $[\text{NiO}_2]$ είναι ίσες με τη μονάδα, προκύπτει:

$$E = 1.318 - 0.059\text{pH} \quad (2.27)$$

που περιγράφει την εξίσωση της ευθείας γραμμής 6 του διαγράμματος Pourbaix.

Τέλος, η ευθεία γραμμή 14 του διαγράμματος Pourbaix αντιστοιχεί στην ηλεκτροχημική αντίδραση που περιγράφει τη δημιουργία του οξειδίου του νικελίου:



για την οποία είναι γνωστό το δυναμικό $E^0 = +1.7 \text{ V}$. Συνεπώς, με χρήση και σε αυτή την περίπτωση της εξίσωσης Nernst προκύπτει:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{NiO}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (2.29)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συγκεντρώσεις των $[\text{Ni}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{NiO}_2]$ είναι μοναδιαίες προκύπτει:

$$E = 1.7 - 0.118\text{pH} \quad (2.30)$$

2.2 Αξιολόγηση διαγράμματος Pourbaix νικελίου

Έχοντας ήδη ολοκληρώσει τη μελέτη της συμπεριφοράς του νικελίου σε όξινα, βασικά και αλκαλικά διαλύματα, ενδιαφέρον παρουσιάζει η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σε σχέση με τις θερμοδυναμικές προβλέψεις του διαγράμματος Pourbaix για το νικέλιο.

Πρέπει όμως να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι οι τιμές δυναμικού που εμφανίζονται στο διάγραμμα Pourbaix του νικελίου περιγράφουν τις ηλεκτροχημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στην περίπτωση κατά την οποία η μοναδική δράση που πραγματοποιείται είναι η οξειδοαναγωγή του νικελίου. Στην πράξη εμφανίζονται επιπρόσθετες δράσεις όπως η παραγωγή οξυγόνου και υδρογόνου. Κατά συνέπεια, αναμένονται μεταβολές στο δυναμικό κατά το οποίο σύμφωνα με τον Pourbaix εμφανίζονται οι οξειδοαναγωγές του νικελίου, σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν.

Αναφορικά στο όξινο διάλυμα 0.75 M θειϊκού οξέος με pH 1, η οξείδωση του στοιχειακού νικελίου προς Ni^{2+} εμφανίζεται σε δυναμικό περίπου 0.1 V αναλόγως μετατοπισμένες ανάλογα με την ταχύτητα σάρωσης. Με βάση το διάγραμμα Pourbaix η ανοδική κορυφή στο όξινο αυτό περιβάλλον αναμενόταν σε δυναμικό περίπου -0.5 V. Η μετατόπιση πιθανώς εξηγείται λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το ηλεκτρόδιο νικελίου κατά την οξείδωσή του δρα ως άνοδος με αποτέλεσμα την τοπική μεταβολή του pH κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Παράλληλα, κατά τη διερεύνηση των ανοδικών κορυφών 2.1 διαπιστώθηκε η εμφάνιση μιας επιπλέον κορυφής η οποία όπως επεξηγήθηκε αντιστοιχεί στην οξείδωση του στοιχειακού νικελίου προς Ni_{ads}^+ . Η οξείδωση αυτή απουσιάζει από το διάγραμμα Pourbaix, καθώς σύμφωνα με τις προβλέψεις του η πρώτη δράση που συναντάται αυξάνοντας το επιβαλλόμενο δυναμικό από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι η οξείδωση του στοιχειακού νικελίου προς Ni^{2+} . Αναφορικά με τη δράση παραγωγής οξυγόνου παρατηρείται ταύτιση των θερμοδυναμικών προβλέψεων με τις πειραματικές μετρήσεις, δεδομένου ότι η παραγωγή οξυγόνου εμφανίζεται με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε δυναμικό +1.2 V και άνω. Η δε αναγωγή των υδρογονοκατιόντων εμφανίζεται αισθητά σε δυναμικό -0.8 V απέχοντας από τη θερμοδυναμική πρόβλεψη των -0.4 V, γεγονός όμως που πιθανώς αιτιολογείται από την τοπική μεταβολή του pH, όπως επεξηγήθηκε ανωτέρω.

Για τη δεύτερη περίπτωση που εξετάστηκε, δηλαδή του καυστικού νατρίου

0.5 M, pH 12, διαπιστώθηκε η απευθείας οξείδωση του ηλεκτροδίου νικελίου με την εμπάπτισή του στο διάλυμα με αποτέλεσμα την παθητικοποίησή του. Η περαιτέρω οξείδωσή του σε ανώτερη οξειδωτική βαθμίδα εμφανίζεται σε δυναμικό +0.4 V και έρχεται σε συμφωνία με τις προβλέψεις του διαγράμματος Pourbaix. Δεν είναι όμως ξεκάθαρη ποια είναι η μορφή του οξειδίου που σχηματίζεται προκειμένου να γίνει σύγκριση τα θερμοδυναμικά δεδομένα.

Ωστόσο, η δράση που αντιστοιχεί στην παραγωγή οξυγόνου ξεκινάει από δυναμικό 0.8 V και άνω, ενώ αναμενόταν σε λίγο χαμηλότερο δυναμικό της τάξης των 0.6 V, επιβεβαιώνοντας την πιθανή τοπική μεταβολή του pH που παρατηρήθηκε και στο διάλυμα θειϊκού οξέως. Αντίστοιχη απόκλιση εμφανίζεται κατά την αναγωγή των υδρογονοκατιόντων, όπου η πυκνότητα ρεύματος αυξάνει αισθητά από τα -1.3 V και κάτω ενώ η θερμοδυναμική πρόβλεψη είναι σε δυναμικό -1 V.

Η συμπεριφορά του νικελίου σε αλκαλικό περιβάλλον θειϊκού νατρίου 1 M, pH 6.5 εμφανίζει όμοια χαρακτηριστικά με αυτή σε καυστικό νάτριο, οδηγώντας σε παρόμοια συμπεράσματα κατά τη σύγκριση με το διάγραμμα Pourbaix. Εμφανίζει μεγάλη διαφορά στην περιοχή που αναμένεται η παραγωγή οξυγόνου καθώς πειραματικά αυτή εμφανίζεται σε δυναμικό +1.2 V, ενώ η πρόβλεψη την εμφανίζει σε δυναμικό +0.8 V. Καθοδικά, η αναγωγή των υδρογονοκατιόντων παρουσιάζει εξίσου μεγάλη διαφορά από την αναμενόμενη τιμή βάσει του διαγράμματος Pourbaix. Η πυκνότητα ρεύματος μεγαλώνει αισθητά από την τιμή -1.2 V, έναντι -0.6 V σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά δεδομένα.

30 Κεφάλαιο 2. Συμπεριφορά Ni σε όξινο, βασικό και αλκαλικό περιβάλλον

Κεφάλαιο 3

Μελέτη συναπόθεσης Ni και υβριδικών MWCNT

3.1 Πειραματικές τεχνικές και εξοπλισμός

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με χρήση πλήθους εργαστηριακών τεχνικών, έχοντας ως σκοπό τη διερεύνηση του μηχανισμού συναπόθεσης του νικελίου και των υβριδικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$), καθώς και την εκλεκτική απόθεσή τους. Συνοπτικά, οι τεχνικές και ο αντίστοιχος εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Κυκλική βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry - CV), με τον ποτενσιοστάτη της εταιρείας Princeton Applied Research, μοντέλο 263A.
- Βολταμμετρία γραμμικής σάρωσης, (Linear Sweep Voltammetry - LSV), με τον ποτενσιοστάτη της εταιρείας Princeton Applied Research, μοντέλο 263A.
- Παλμική βολταμμετρία (Pulse Voltammetry), με τον ποτενσιοστάτη της εταιρείας της εταιρείας Princeton Applied Research, μοντέλο 263A.
- Γαλβανοστατικό βήμα (Galvanostatic step), με τον ποτενσιοστάτη της εταιρείας της εταιρείας Princeton Applied Research, μοντέλο 263A.
- Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS, με χρήση της γεννήτριας συχνοτήτων SI 1260 της εταιρείας Solartron.
- Μικροζυγός κρυστάλλου χαλαζία (Quartz Crystal Microbalance -QCM), με εξοπλισμό της εταιρείας Princeton Applied Research, μοντέλο QCM 922.

Η καταγραφή των παραμέτρων κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με χρήση του παλμογράφου της εταιρείας Yokogawa, μοντέλο DL708E, καθώς και τη χρήση του λογισμικού Power Suite της εταιρείας Princeton Applied Research και του λογισμικού Z-plot της εταιρείας Scribner. Αναφορικά στις επιφάνειες που σχηματίστηκαν, ο έλεγχος και χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με τις ακόλουθες τεχνικές:

- Οπτική μικροσκοπία,
- Περίθλαση ακτίνων X (X - Ray Diffraction - XRD), με το μοντέλο D5000 της εταιρείας Siemens,
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), με το μοντέλο Quanta 200 της εταιρείας FEI,

3.2 Μικροζυγός κρυστάλλου χαλαζία - (QCM)

Ο μικροζυγός κρυστάλλου χαλαζία είναι ένας εξαιρετικά ευαίσθητος αισθητήρας ικανός να παίρνει μετρήσεις μεταβολής μάζας στην κλίμακα των νανογραμμάρων (ng). Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας της μεθόδου αυτής, η μεταβολή της συχνότητας με την οποία πάλλεται ο κρύσταλλος εξαρτάται με συγκεκριμένη σχέση από τη μεταβολή της μάζας που εναποτίθεται στην επιφάνεια του. Πρόκειται, συνεπώς, για μία μέθοδο από την οποία δύναται να εξαχθούν ακριβείς μετρήσεις ρεύματος, δυναμικού και να γίνει συνδυασμός τους με την εναποτιθέμενη μάζα, δεδομένου ότι εμφανίζει ευαισθησία στις μετρήσεις περίπου 10^6 μεγαλύτερη από ότι ο αναλυτικός ζυγός, καθώς και παρέχει τη δυνατότητα παρακολούθησης της μεταβολής μάζας σε πραγματικό χρόνο.

Κατά τη μελέτη της συναπόθεσης νικελίου και MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ πραγματοποιήθηκε βολταμμετρία γραμμικής σάρωσης, σε διάφορα είδη διαλυμάτων, από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μέχρι το δυναμικό -1 V. Το κάτω όριο δυναμικού στα -1 V επελέγη διότι από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε όξινο περιβάλλον διαπιστώθηκε ότι η δράση της αναγωγής του νικελίου λαμβάνει χώρα στο δυναμικό αυτό και επιπρόσθετα, κατά την σάρωση σε πιο αρνητικό δυναμικό η μάζα του εναποτιθέμενου νικελίου ξεπερνά τη μέγιστη μάζα που μπορεί να αποτεθεί επί του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα την παύση των μετρήσεων. Οι μετρήσεις έγιναν σε τέσσερα διαφορετικά είδη διαλυμάτων ρυθμισμένα με προσθήκη θειϊκού οξέος και αμμωνίας σε pH=3.5.:

1. Διάλυμα Watts με αναλογίες παρασκευής του: 330 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 g/L H_3BO_3 ,

Πίνακας 3.1: Αντίσταση ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων R_s

| Διάλυμα | $R_s(\Omega)$ |
|---------------------|---------------|
| Watts | 157.49 |
| Watts - SDS | 63.00 |
| Watts - MWCNT | 155.08 |
| Watts - MWCNT - SDS | 127.91 |

2. Διάλυμα Watts με προσθήκη των υβριδικών MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, 0.5 g/L,
3. Διαλύμα Watts - MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ και SDS, 0.2 g/L,
4. Διαλύμα Watts - SDS.

Ο σκοπός της μελέτης στα διαφορετικά αυτά διαλύματα είναι η διερεύνηση των μεταβολών που εμφανίζονται κατά την αναγωγή του νικελίου με την προσθήκη των επιμέρους συστατικών.

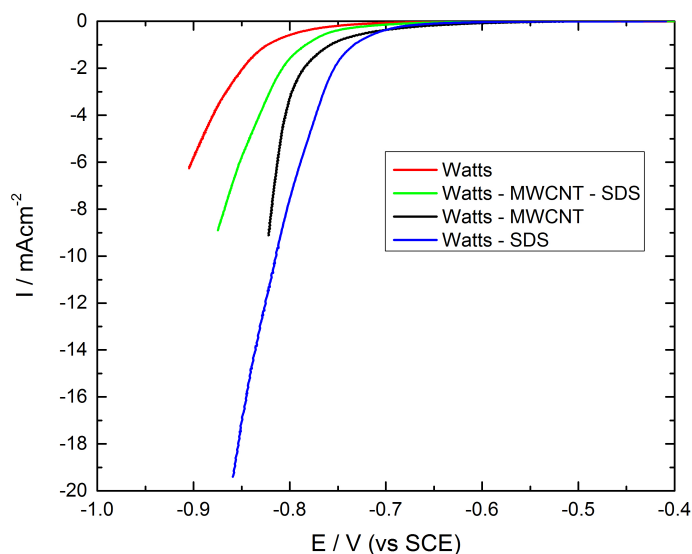
Το ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων αποτελείται από κρύσταλλο χαλαζία - χρυσού Au συχνότητας 9MHz και επιφανείας 0.198 cm^2 ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ράβδο γραφίτη διαμέτρου 0.75 cm ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και κορεσμένο καλομέλινα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η καθοδική σάρωση έγινε με ταχύτητα 5 mV/s.

Όταν ένα ηλεκτροχημικό κελί διαρρέεται από ρεύμα, εμφανίζεται πτώση δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια αναφοράς και εργασίας, η οποία εξαρτάται από την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, την απόσταση των δύο ηλεκτροδίων και το μέγεθος του ρεύματος που αναπτύσσεται. Αυτή η πτώση του δυναμικού μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο του Ohm και δίνεται από τη σχέση 3.1.

$$E_{\text{πραγματικό}} = E_{\text{εφαρμοζόμενο}} - IR_s \quad (3.1)$$

Έτσι, με σκοπό τη μεγαλύτερη ακρίβεια, χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης, υπολογίστηκε η αντίσταση του κάθε διαλύματος R_s και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Κατόπιν, έγινε η απαραίτητη διόρθωση, προκειμένου να σχηματιστούν τα διαγράμματα $E - I$.

Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες που προέκυψαν από την καθοδική σάρωση από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μέχρι τα -1 V με τη διόρθωση που προβλέπει η σχέση 3.1. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η ορθότητα των μετρήσεων, έχουν πραγματοποιηθεί πλήθος επαναλήψεων για



Σχήμα 3.1: Καθοδική σάρωση δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (5 mV/s).

κάθε διάλυμα και οι καμπύλες αυτές αποτελούν τις πλέον ενδεικτικές. Παρατηρείται ότι η παρουσία των MWCNT και SDS στο διάλυμα έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Κατά την καθοδική σάρωση, αναμένεται η προσρόφηση των MWCNT και οι δράσεις που πραγματοποιούνται είναι η αναγωγή του νικελίου και η παράλληλη δράση της αναγωγής των υδρογονοκατιόντων.

Δεδομένου ότι οι μετρήσεις έγιναν με τον μικροζυγό κρυστάλλου χαλαζία κατέστη δυνατή, πέραν των τυπικών παραμέτρων ρεύματος και φορτίου, η ταυτόχρονη μέτρηση της αποτιθέμενης μάζας, επιτρέποντας τον υπολογισμό της συνολικής απόδοσης του φορτίου προς αποτιθέμενη μάζα. Η συνολική απόδοση υπολογίζεται από το λόγο της αποτιθέμενης, βάσει των μετρήσεων, μάζας, προς τη θεωρητικά αποτιθέμενη, σύμφωνα με το νόμο του Faraday, παραγόμενη μάζα, όπως περιγράφεται από τις εξισώσεις 3.2 και 3.3:

$$\alpha_{mass} = \frac{m_{\text{QCM}}}{m_{\text{Faraday}}} \quad (3.2)$$

όπου,

$$m_{\text{Faraday}} = \frac{QAB_{\text{Ni}}}{nFS} \quad (3.3)$$

και S η επιφάνεια του κρυστάλλου χαλαζία - χρυσού. Η μάζα είναι εκφρασμένη ανά μονάδα επιφάνειας. Στους ανωτέρω υπολογισμούς εμπεριέχεται

Πίνακας 3.2: Συνολικό φορτίο, μεταβολή μάζας και απόδοση αποτιθέμενης μάζας

| Διάλυμα | $Q(\text{mC}/\text{cm}^2)$ | $\Delta m (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ | α_{mass} |
|---------------------|----------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Watts | 36.25 | 48.87 | 0.87 |
| Watts - MWCNT | 53.07 | 55.03 | 0.67 |
| Watts - MWCNT - SDS | 56.23 | 78.76 | 0.90 |
| Watts - SDS | 112.3 | 151.02 | 0.87 |

το σφάλμα του συνυπολογισμού στην μέτρηση της αποτιθέμενης μάζας των MWCNT, που δεν υπεισέρχονται κατά τον υπολογισμό της θεωρητικής μάζας κατά Faraday. Ωστόσο, σύμφωνα με μετρήσεις που έχουν γίνει από εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με χρήση του ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX), η συναπόθεση των MWCNT δεν ξεπερνά σε καμία περίπτωση το 5-6%, σφάλμα που γίνεται αποδεκτό στα πλαίσια της διερεύνησης του μηχανισμού συναπόθεσης. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.2.

Αναλύοντας τα δεδομένα του Πίνακα 3.2 είναι εμφανές ότι η προσθήκη των MWCNT προκαλεί αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, ευνοώντας την αναγωγή νικελίου και υδρογονοκατιόντων κατά 15% κατά την παρουσία των MWCNT και 63% στην περίπτωση της επιπλέον προσθήκης του τασιενεργού SDS. Παράλληλα, παρατηρείται αύξηση της εναποτιθέμενης μάζας, που μπορεί να οφείλεται στην ενσωμάτωση στην επιφάνεια του κρυστάλλου των MWCNT, καθώς και στην αύξηση της πυκνότητας ρεύματος αναγωγής του νικελίου. Αξιοσημείωτη είναι η αύξηση που παρατηρείται στην πυκνότητα ρεύματος σε διάλυμα Watts όταν προστίθεται το τασιενεργό SDS, η οποία είναι σχεδόν τριπλάσια. Ομοίως, παρατηρείται μεγάλη αύξηση της μετρούμενης αποτιθέμενης μάζας, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι στα υπόλοιπα διαλύματα.

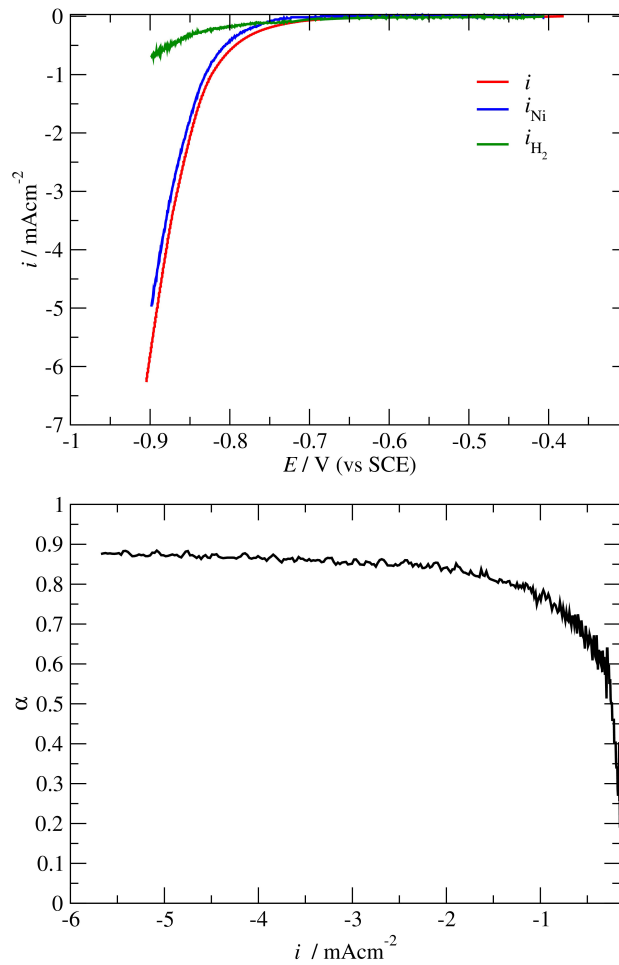
Η απόδοση της εναποτιθέμενης μάζας εμφανίζει μεταβολές ανάμεσα στα τέσσερα διαλύματα. Οι διαφορές που παρουσιάζονται μπορούν να ερμηνευθούν υπολογίζοντας τα μερικά ρεύματα που αντιστοιχούν στην αναγωγή των υδρογονοκατιόντων και του νικελίου, δεδομένου ότι το συνολικό ρεύμα είναι:

$$I = I_{\text{Ni}} + I_{\text{H}_2} \quad (3.4)$$

Το ρεύμα νικελίου και η απόδοσή του επί του συνολικού ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί από τις σχέσεις:

$$I_{\text{Ni}} = \frac{zF}{MB_{\text{Ni}}} \frac{d\Delta m}{dt} \quad (3.5)$$

και,

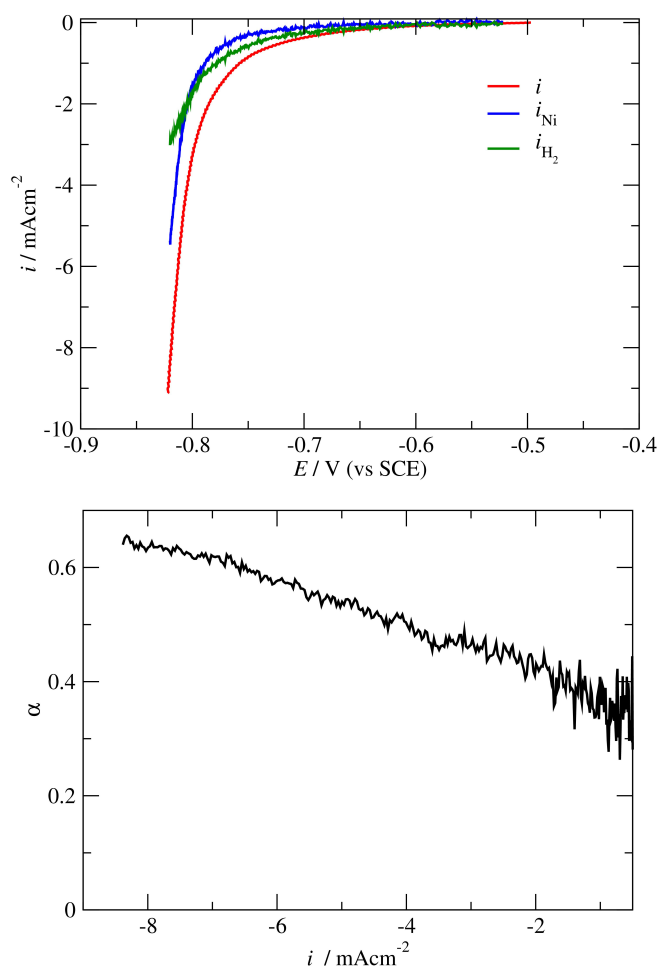


Σχήμα 3.2: Μερικές πυκνότητες και απόδοση ρεύματος σε διάλυμα Watts (5 mV/s).

$$\alpha = \frac{I_{Ni}}{I} \quad (3.6)$$

Η σχέση 3.5 αποτελεί έκφραση της εξίσωσης Faraday, όπου ο όρος $\frac{d\Delta m}{dt}$ εκφράζει τη στιγμιαία μεταβολή της εναποτιθέμενης μάζας.

Έτσι, εξετάζοντας την περίπτωση του διαλύματος Watts που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2, παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού φορτίου αντιστοιχεί στην αναγωγή του νικελίου, ενώ μόνο ένα μικρό τμήμα του αντιστοιχεί στην παράπλευρη και μη επιθυμητή δράση της αναγωγής των υδρογονοκατιόντων. Η συγκεκριμένη διαπίστωση αποτυπώνεται στο ίδιο σχήμα, όπου απεικονίζεται και η απόδοση του ρεύματος κατά την καθοδι-

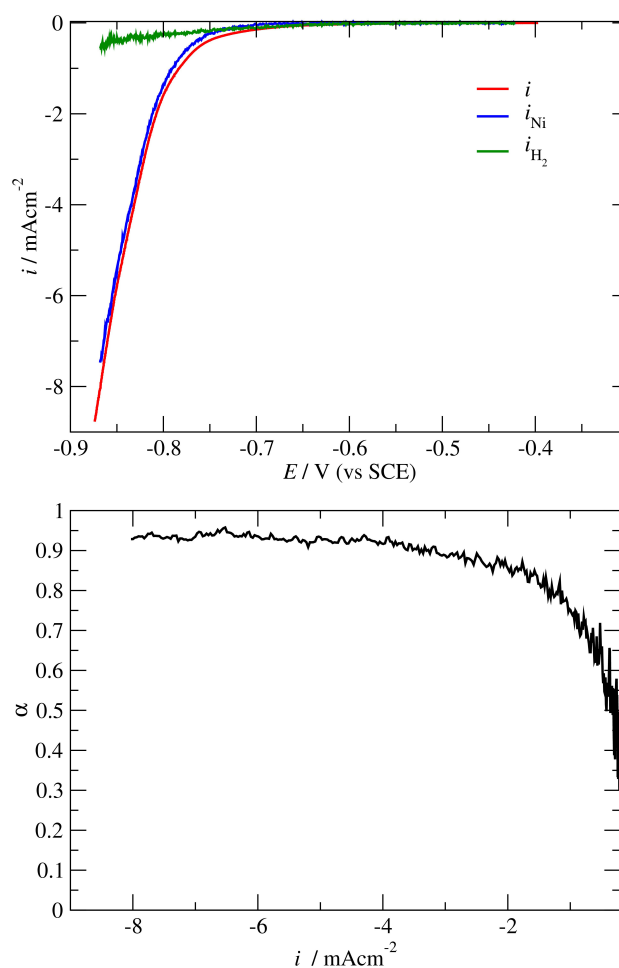


Σχήμα 3.3: Μερικές πυκνότητες και απόδοση ρεύματος σε διάλυμα Watts - MWCNT (5 mV/s).

κή σάρωση στο διάλυμα Watts. Παρατηρείται ότι η απόδοση μετά από μικρό χρονικό διάστημα κατά την καθοδική σάρωση είναι σχεδόν σταθερή και τείνει προς την τιμή 0.9.

Αντίθετα, στο Σχήμα 3.3, παρατηρείται ότι η προσθήκη MWCNT στο διάλυμα Watts ευνοεί τη δράση της αναγωγής των υδρογονοκατιόντων και μειώνει την απόδοση της δράσης της αναγωγής του νικελίου. Η απόδοση όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα, δεν ξεπερνά το 0.7 εγείροντας ερωτήματα αναφορικά με την επίδραση των MWCNT.

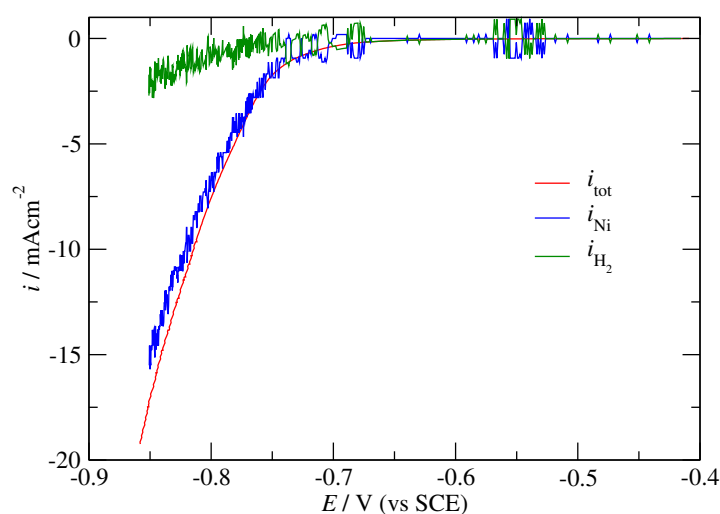
Όμως, όταν στο διάλυμα Watts προστεθούν ταυτόχρονα MWCNT και SDS το αποτέλεσμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4 είναι η ελαχιστοποίηση του



Σχήμα 3.4: Μερικές πυκνότητες και απόδοση ρεύματος σε διάλυμα Watts - MWCNT - SDS (5 mV/s).

παραγόμενου αέριου υδρογόνου. Εντούτοις, η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην αναγωγή του νικελίου είναι μεγαλύτερη από τις άλλες περιπτώσεις, δηλαδή ο ρυθμός απόθεσης νικελίου στην επιφάνεια του νικελίου είναι μεγαλύτερος. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται στο ίδιο σχήμα, όπου παρατηρείται ότι η απόδοση του ρεύματος ξεπερνά το 0.9, προσεγγίζοντας την τιμή αυτή πολύ γρήγορα.

Για να ολοκληρωθεί πλήρως η διερεύνηση της επίδρασης κάθε επιπλέον συστατικού που προστίθεται στο διάλυμα Watts, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των μερικών ρευμάτων και της απόδοσης σε διάλυμα Watts με προσθήκη SDS. Τα αποτελέσματα, που απεικονίζονται στο Σχήμα 3.5, δείχνουν ότι η προσθήκη του SDS, προκαλεί σχεδόν διπλασιασμό του συνολικού ρεύ-



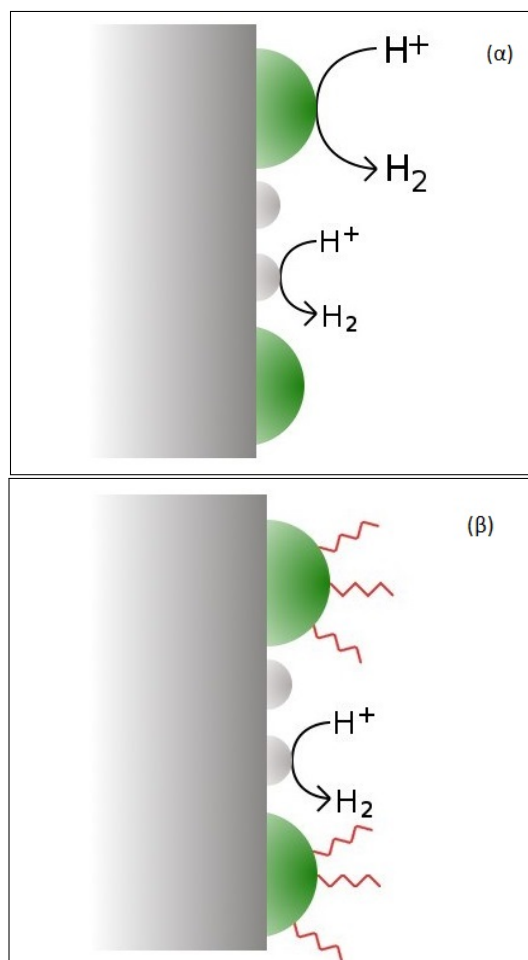
Σχήμα 3.5: Μερικές πυκνότητες ρεύματος σε διάλυμα Watts - SDS (5 mV/s).

ματος και του επιμέρους ρεύματος αναγωγής του νικελίου σε σύγκριση με τις τιμές που προέκυψαν από το σκέτο διάλυμα Watts. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, παρά το γεγονός ότι η προσθήκη του SDS έχει, κατά κύριο λόγο, ως σκοπό τη διασπορά των MWCNT, παρουσία του επηρεάζει εν γένει το διάλυμα Watts. Η απόδοση του ρεύματος βρίσκεται στα ίδια επίπεδα του διαλύματος Watts προσεγγίζοντας την τιμή 0.87.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεγάλη μεταβολή που παρατηρείται στις αποδόσεις του διαλύματος Watts - MWCNT έναντι του διαλύματος Watts - MWCNT - SDS. Δεδομένου ότι η μοναδική διαφορά των δύο διαλυμάτων είναι η προσθήκη του τασιενεργού SDS, η μεταβολή αυτή προφανώς οφείλεται στην παρουσία του και στην επίδρασή του στους υβριδικούς νανοσωλήνες άνθρακα.

Σύμφωνα με το μοντέλο που παρουσιάζεται, θεωρώντας την περίπτωση όπου το διάλυμα περιέχει τους νανοσωλήνες άνθρακα, τότε με βάση τη θεωρία του Guglielmi που αναπτύχθηκε ανωτέρω, κατά το τελικό στάδιο της συναπόθεσης θα συνυπάρχουν επί της επιφάνειας του κρυστάλλου, νικέλιο και ισχυρά προσροφημένοι MWCNT. Συνεπώς, κατά την καθοδική σάρωση η επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η έκλυση του υδρογόνου θα είναι αυτή του νικελίου και των MWCNT, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 3.6 (α). Με αυτό τον τρόπο η ενεργή επιφάνεια στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η έκλυση του υδρογόνου γίνεται ακόμα μεγαλύτερη, συγκρινόμενη με αυτή κατά την απόθεση σε διάλυμα Watts, χωρίς πρόσθετα. Επομένως, η παρουσία των MWCNT δρα επιδομητικά στην αναγωγή των υδρογονοκατιόντων.

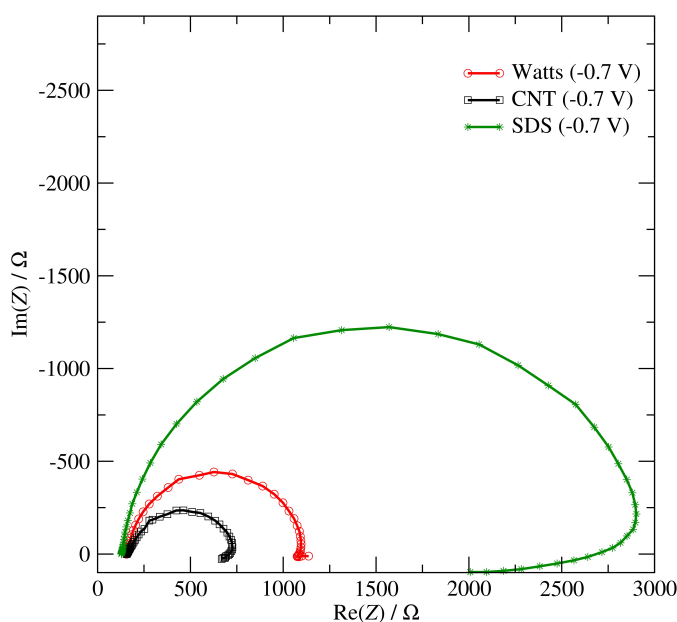
Αντίθετα, η προσθήκη του SDS στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη δη-



Σχήμα 3.6: Κατάλυση υδρογόνου: (α) χωρίς την παρουσία SDS, (β) παρουσία SDS.

μιουργία δεσμών του με τους νανοσωλήνες άνθρακα σε σημεία της αλυσίδας τους που παρουσιάζουν ατέλειες είτε σε τερματικές τους θέσεις. Έτσι, κατά την απόθεσή τους στην επιφάνεια του κρυστάλλου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.6 (β), δρουν ως μια επιφάνεια στην οποία δε μπορεί πλέον να πραγματοποιηθεί η έκλυση του υδρογόνου, περιορίζοντας αισθητά την ενεργή επιφάνεια στην οποία εμφανίζεται η δράση της αναγωγής των υδρογονοκατιόντων.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί το γεγονός ότι η παρουσία του SDS ελαττώνει τον ρυθμό αναγωγής των υδρογονοκατιόντων, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης ώστε να υπολογιστεί η αντίσταση μεταφοράς φορτίου R_{ct} σε κάθε διάλυμα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι, όπως πα-

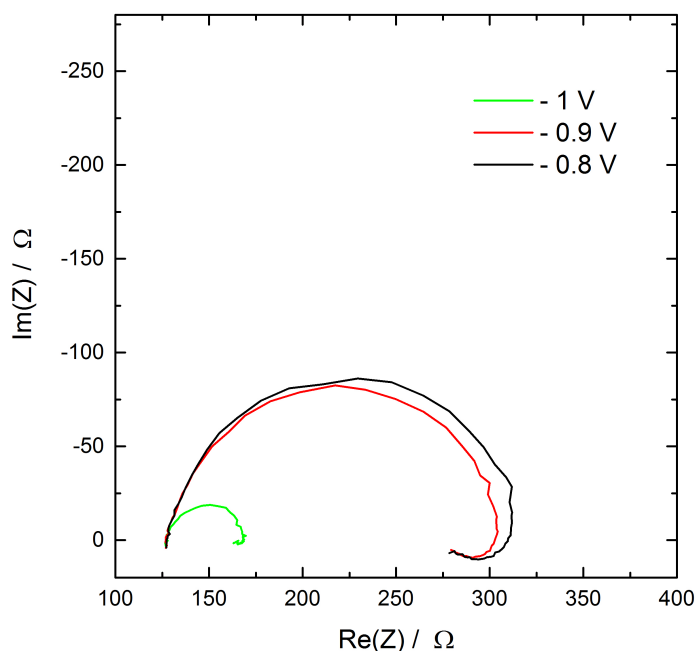


Σχήμα 3.7: Διάγραμμα Nyquist σε τιμή δυναμικού -0.7 V όλων των διαλυμάτων.

ρατηρήθηκε κατά την καθοδική σάρωση, η πυκνότητα ρεύματος παρουσιάζει αισθητή αύξηση σε δυναμικά καθοδικότερα των -0.7 V , επελέγησαν για τις μετρήσεις οι τιμές δυναμικού -0.7 , -0.8 , -0.9 και -1 V . Το γεγονός επιβεβαιώθηκε και από μέτρηση σε δυναμικό -0.6 V , όπου δεν εξήχθη κάποια χρήσιμη πληροφορία.

Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται οι μετρήσεις για όλα τα διαλύματα σε δυναμικό -0.7 V . Είναι εμφανές ότι, όταν στο διάλυμα Watts προστεθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα και το SDS η αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι μεγαλύτερη. Η μεγάλη διαφορά που εμφανίζεται ανάμεσα στο διάλυμα που περιέχει το SDS και τα άλλα δύο οφείλεται στο χαμηλό ρυθμό αναγωγής των πρωτονίων.

Επιπρόσθετα, στο Σχήμα 3.8 απεικονίζονται οι μετρήσεις σε διάλυμα που περιέχει Watts - MWCNT - SDS για δυναμικά -0.8 , -0.9 και -1 V . Παρατηρείται ότι, όσο αρνητικότερο γίνεται το δυναμικό, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου γίνεται μικρότερη, γεγονός που συνάδει με την αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά την καθοδική σάρωση. Παρόμοια χαρακτηριστικά, μείωσης της αντίστασης μεταφοράς φορτίου όσο πιο αρνητικό γίνεται το δυναμικό στο οποίο εκτελείται η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης, εμφανίζουν τα διαγράμματα Nyquist για τα διαλύματα Watts και Watts - MWCNT.

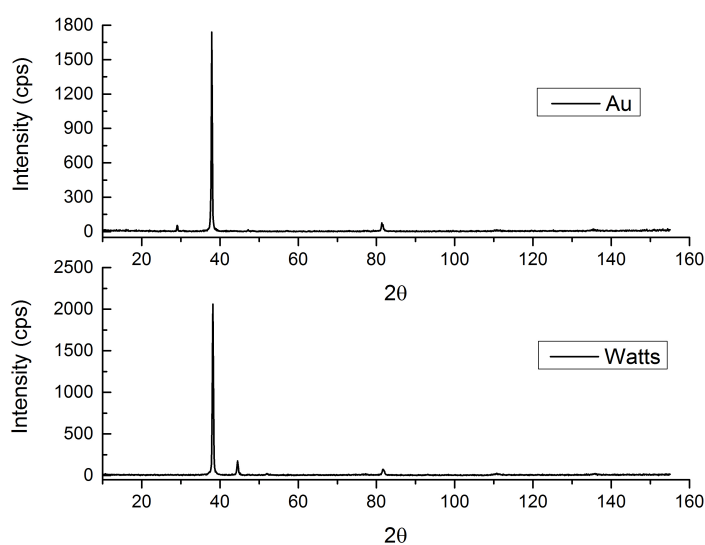


Σχήμα 3.8: Διάγραμμα Nyquist σε τιμές δυναμικού -0.8, -0.9, -1 V σε διάλυμα Watts - MWCNT - SDS.

3.2.1 XRD αποθέσεων QCM

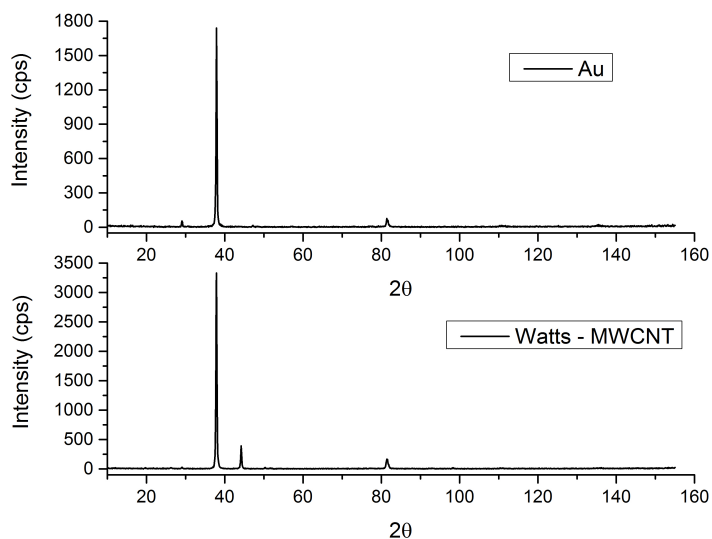
Μετά την διαδικασία απόθεσης νικελίου και νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια του κρυστάλλου χαλαζία - χρυσού, ακολούθησε χαρακτηρισμός των αποθέσεων με χρήση της μεθόδου XRD σε πρόγραμμα σάρωσης από τις 10° ως τις 155° . Αρχικά, πραγματοποιήθηκε XRD στην επιφάνεια κρυστάλλου χαλαζία - χρυσού, χωρίς κάποια κατεργασία, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως αναφορά και να αξιολογηθούν οι διαφορές με τις επικαλυμμένες επιφάνειες που προέκυψαν από την ηλεκτροχημική επεξεργασία στα τρία διαλύματα.

Στο Σχήμα 3.9 απεικονίζονται τα αποτελέσματα για την περίπτωση του διαλύματος Watts. Ο χρυσός εμφανίζει μία δεσπόζουσα κορυφή περίπου στις 38° , που αντιστοιχεί στη δομή [111] και με πολύ μικρότερη ένταση δύο κορυφές στις 29° και 81.5° . Στην επικαλυμμένη με νικέλιο επιφάνεια, η δεσπόζουσα κορυφή εμφανίζεται και πάλι στις 26° , κάτι το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι το πάχος της απόθεσης είναι μικρό με αποτέλεσμα στις μετρήσεις να εμφανίζεται και το υπόστρωμα χρυσού. Συνυπολογίζοντας όμως ότι, σύμφωνα με τις προδιαγραφές, στην επιφάνεια του κρυστάλλου μπορεί να αποτεθεί μάζα της τάξης των μg είναι λογικό το πάχος της απόθεσης να είναι εξαιρετικά μικρό και κατά τις μετρήσεις να εμφανίζεται και το υπόστρωμα.



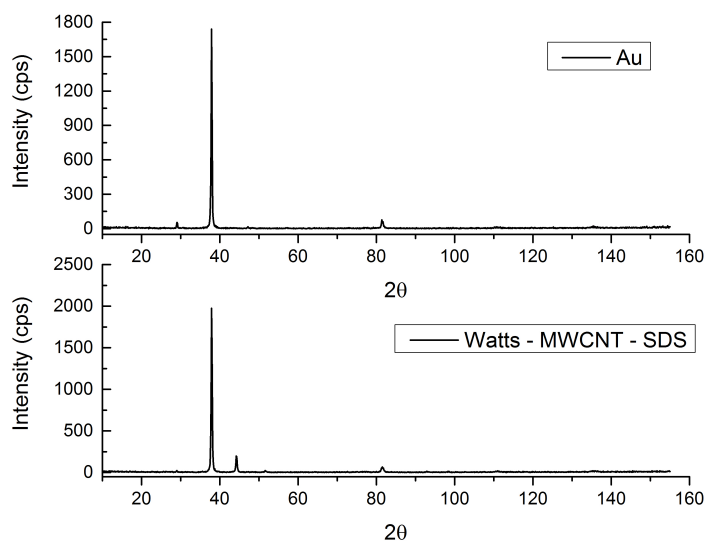
Σχήμα 3.9: Διάγραμμα XRD σε επιφάνεια χρυσού και νικελίου.

Παράλληλα, όμως, εμφανίζεται με πολύ μικρότερη ένταση και η κορυφή των 44°, που αντιστοιχεί στη δομή [111] του νικελίου. Τέλος, με μικρή ένταση παρατηρείται και η κορυφή του χρυσού στις 81.5°.

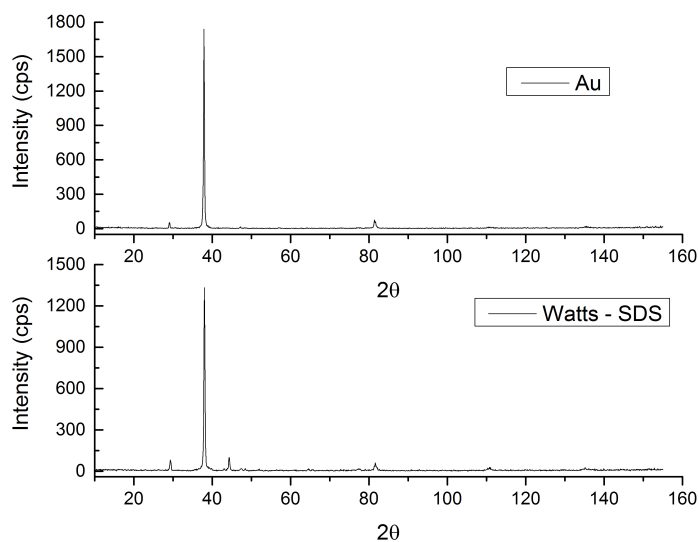


Σχήμα 3.10: Διάγραμμα XRD σε επιφάνεια χρυσού και νικελίου.

Για την επιφάνεια που προέκυψε από το διάλυμα Watts - MWCNT η αντίστοιχη σύγκριση παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.10. Σε αυτή την περίπτωση



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα XRD σε επιφάνεια χρυσού και νικελίου.



Σχήμα 3.12: Διάγραμμα XRD σε επιφάνεια χρυσού και νικελίου.

η κορυφή του χρυσού παραμένει η δεσπόζουσα, γεγονός που πιθανώς οφείλεται σε μικρό πάχος της επικάλυψης. Ωστόσο, η αναμενόμενη κορυφή των νανοσωλήνων άνθρακα στις 26° παρουσιάζει πολύ μικρή ένταση, συνεπώς η μέτρηση με XRD δε δίνει ασφαλές συμπέρασμα για τη συναπόθεση. Τα ίδια ακριβώς χαρακτηριστικά εμφανίζει η επιφάνεια που προέκυψε από το διάλυ-

μα Watts - MWCNT - SDS και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11. Τέλος, αναφορικά στην επιφάνεια που σχηματίστηκε από το διάλυμα Watts με προσθήκη SDS, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.12 εμφανίζουν κατά κύριο λόγο τις κορυφές χρυσού και για το νικέλιο την κορυφή των 44°, χωρίς εμφανείς διαφορές σε σχέση με την επιφάνεια που σχηματίστηκε από το σκέτο λουτρό Watts.

3.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία αποθέσεων QCM

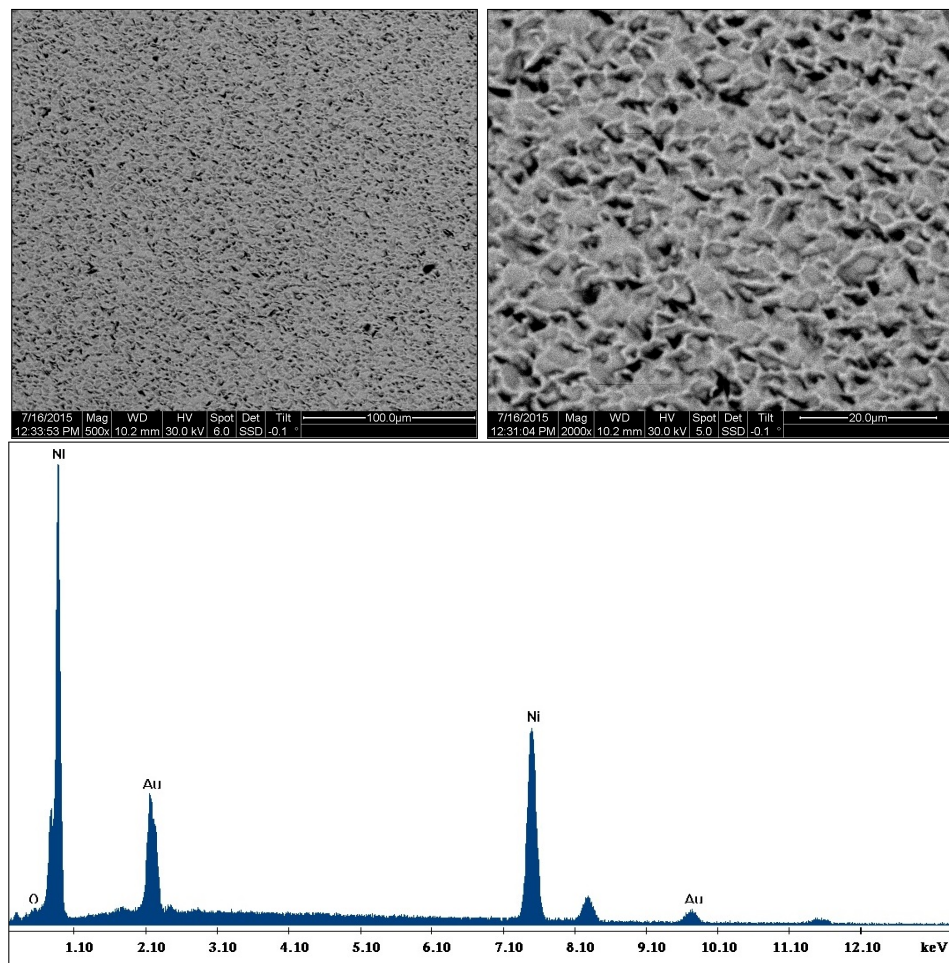
Σε επόμενο στάδιο, οι επιφάνειες που σχηματίστηκαν με χρήση των ανωτέρων διαλυμάτων εξετάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM). Στα σχήματα 3.13, 3.14 και 3.15 απεικονίζονται μικροφωτογραφίες SEM μεγεθύνσεων 500X και 2000X για τις επιφάνειες που προέκυψαν από όλα τα είδη διαλυμάτων. Παράλληλα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στοιχειακών αναλύσεων, τα οποία και έδωσαν επιπρόσθετες πληροφορίες για την αξιολόγηση των επιφανειών.

Αναλυτικότερα, στο Σχήμα 3.13 οι δύο μικροφωτογραφίες δείχνουν ότι η επιφάνεια έχει επικαλυφθεί πλήρως και ομοιόμορφα από νικέλιο, έχοντας την τυπική μορφή που εμφανίζεται κατά την επινικέλωση σε λουτρό Watts. Ωστόσο, κατά τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, διαπιστώθηκε η παρουσία χρυσού, γεγονός που συνάδει με τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τις μετρήσεις XRD, στις οποίες εμφανίστηκε χρυσός. Τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης έδειξαν ότι η επιφάνεια αποτελείται από νικέλιο σε ποσοστό 94.84%, εμφανίζει όμως και μικρό ποσοστό οξυγόνου το οποίο αποδίδεται στην αυθόρμητη οξείδωση της επιφάνειας σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Αντιστοίχως, η επιφάνεια που προέκυψε από το λουτρό Watts με την προσθήκη των υβριδικών νανοσωλήνων άνθρακα και απεικονίζεται στο Σχήμα 3.14 εμφανίζει παραπλήσια δομή με τη διαφορά ότι στην επιφάνεια παρατηρούνται λίγες διάσπαρτες μαύρες περιοχές, όπου πιθανώς έχουν συναποτεθεί οι νανοσωλήνες άνθρακα. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης σε γενική περιοχή της επιφάνειας έδειξαν ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης άνθρακα στην επιφάνεια είναι 7.83%, σχεδόν διπλάσιο από ότι στην περίπτωση της απλής απόθεσης νικελίου. Το ποσοστό νικελίου στην επιφάνεια είναι 87.93%.

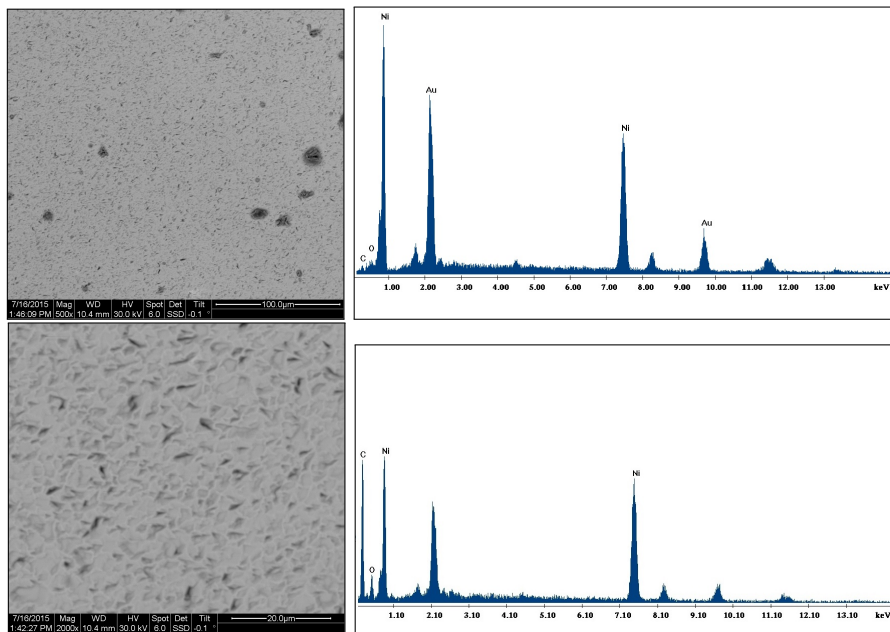
Προκειμένου, λοιπόν, να διερευνηθεί το ενδεχόμενο ενσωμάτωσης των MWCNT πραγματοποιήθηκε νέα στοιχειακή ανάλυση, εστιάζοντας στη μαύρη περιοχή όπου αναμένεται μεγαλύτερη ποσότητα άνθρακα. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα (δ), το ποσοστό άνθρακα βρέθηκε 53.16% επιβεβαιώνοντας εντέλει τη συναπόθεση.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε στην επιφάνεια που προέκυψε κατά την ηλεκτροχημική απόθεση σε λουτρό Watts με τη προσθήκη MWCNT και

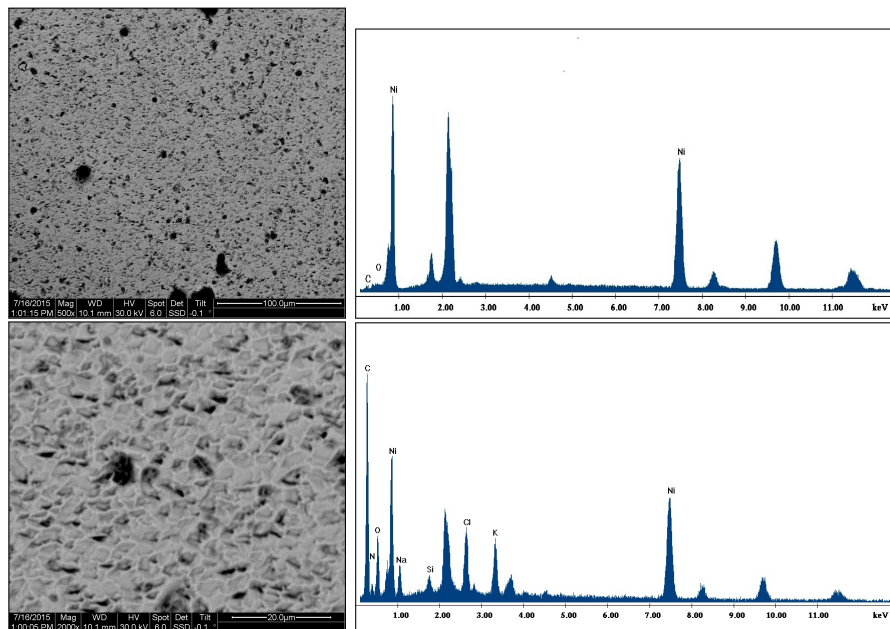


Σχήμα 3.13: Μικροφωτογραφίες SEM σε κρύσταλλο επικαλυμμένο με νικέλιο.

SDS. Οι μικροφωτογραφίες στις ίδιες μεγεθύνσεις έδειξαν ότι η επιφάνεια παρουσιάζει μεγαλύτερες σκούρες περιοχές που πιθανώς αντιστοιχούν στην ενσωμάτωση των MWCNT. Η στοιχειακή ανάλυση στη γενική περιοχή έδειξε ενσωμάτωση άνθρακα στο δείγμα σε ποσοστό 9.11% που είναι λίγο μεγαλύτερο από ότι στην περίπτωση χωρίς SDS και υπερδιπλάσιο από ότι στην περίπτωση του λουτρού Watts. Η στοιχειακή ανάλυση σε περιοχή που είναι πιο σκούρα, έδειξε παρουσία άνθρακα σε ποσοστό 48.73%, επιβεβαιώνοντας και σε αυτή την περίπτωση τη συναπόθεση νικελίου και MWCNT.



Σχήμα 3.14: Μικροφωτογραφίες SEM σε κρύσταλλο επικαλυμμένο με νικέλιο και MWCNT.



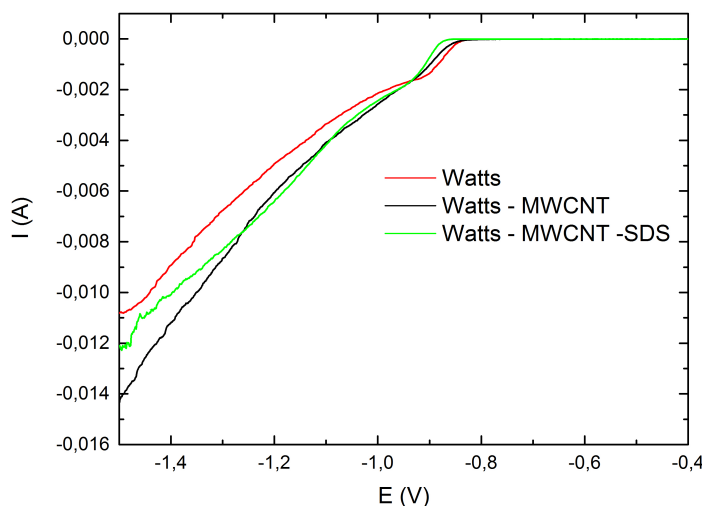
Σχήμα 3.15: Μικροφωτογραφίες SEM σε κρύσταλλο επικαλυμμένο με νικέλιο και MWCNT - SDS.

3.3 Εκλεκτική απόθεση MWCNT

Η επινικέλωση μιας επιφάνειας με χρήση του λουτρού Watts δύναται να πραγματοποιηθεί ποτενσιοστατικά ή γαλβανοστατικά. Η συναπόθεση νικελίου και νανοσωλήνων άνθρακα επιτεύχθηκε και διερευνήθηκε επί της επιφάνειας του κρυστάλλου χαλαζία - χρυσού, ωστόσο η έρευνα συνεχίστηκε με στόχο την εκλεκτική απόθεση των νανοσωλήνων άνθρακα.

Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τα συμπεράσματα από τη μελέτη της συμπεριφοράς του νικελίου σε όξινα διαλύματα και τη μελέτη των αποθέσεων με τη μέθοδο QCM, πραγματοποιήθηκε εκλεκτική απόθεση νανοσωλήνων άνθρακα σε επιφάνεια γραφίτη μορφής δίσκου, διαμέτρου 0.7 cm. Ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε, ομοίως, ράβδος γραφίτη διαμέτρου 0.3 cm και ο κορεσμένος (KCl sat'd) καλομέλανας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Πριν από κάθε πειραματική διεργασία στο ηλεκτρόδιο εργασίας πραγματοποιήθηκε λείανση, για να εξασφαλιστούν οι ίδιες αρχικές συνθήκες κάθε πειράματος.

Αρχικά, εξετάστηκε η συμπεριφορά που εμφανίζεται κατά την καθοδική σάρωση από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μέχρι το δυναμικό -1.5 V. Ο στόχος αυτών των πειραμάτων είναι να ελεγχθεί αν η συμπεριφορά που θα εμφανιστεί θα είναι παρόμοια με αυτή που παρατηρήθηκε με τη μέθοδο QCM. Τα αποτελέσματα της καθοδικής σάρωσης εμφανίζονται στο Σχήμα 3.16.

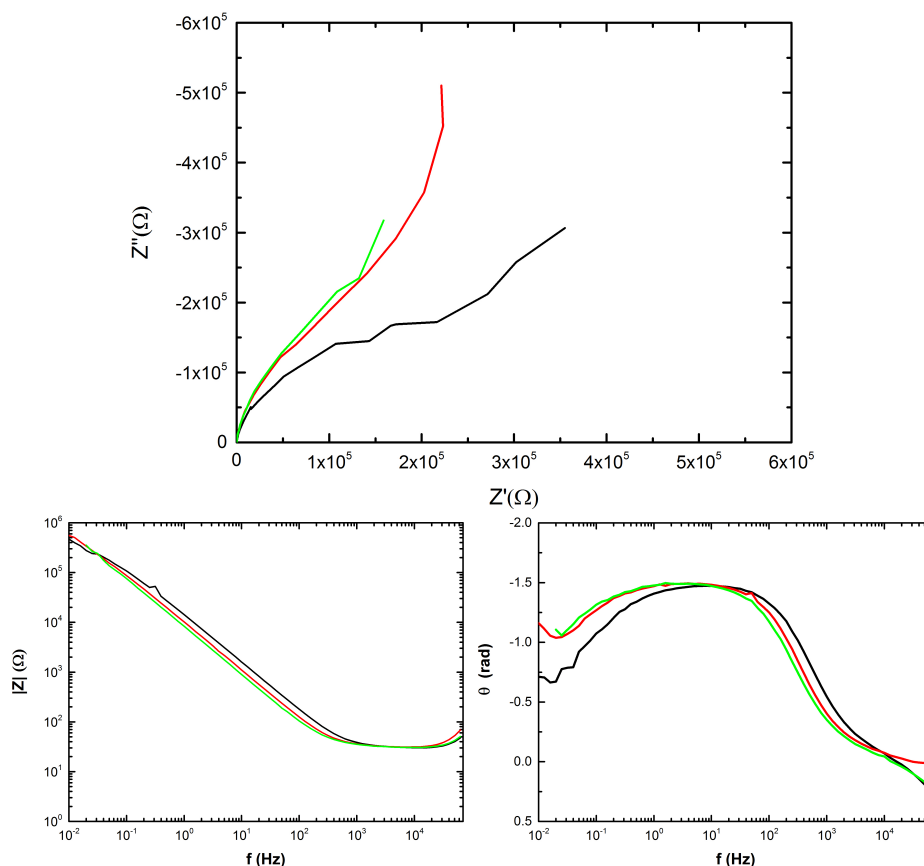


Σχήμα 3.16: Καθοδική σάρωση δυναμικού συναρτήσεως του ρεύματος (1 mV/s)

Διαφαίνεται ότι η παρουσία των MWCNT προκαλεί αύξηση του ρεύματος κατά την καθοδική πόλωση, ενώ η παρουσία του SDS εμφανίζει όμοια συ-

μπεριφορά με αυτή του διαλύματος Watts με προσθήκη MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, εμφανίζοντας μεγαλύτερο ρεύμα από ότι στο λουτρό Watts. Η αύξηση του ρεύματος παρουσία των MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ υποδηλώνει αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού αναγωγής ιόντων νικελίου και υδρογονοκατιόντων. Η αύξηση του ρυθμού πιθανώς οφείλεται στην αύξηση της ενεργής επιφάνειας, λόγω της συναπόθεσης των MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$. Η μελέτη συνεπώς κατά την καθοδική σάρωση οδηγεί στα ίδια συμπεράσματα με την περίπτωση απόθεσης με χρήση GCM.

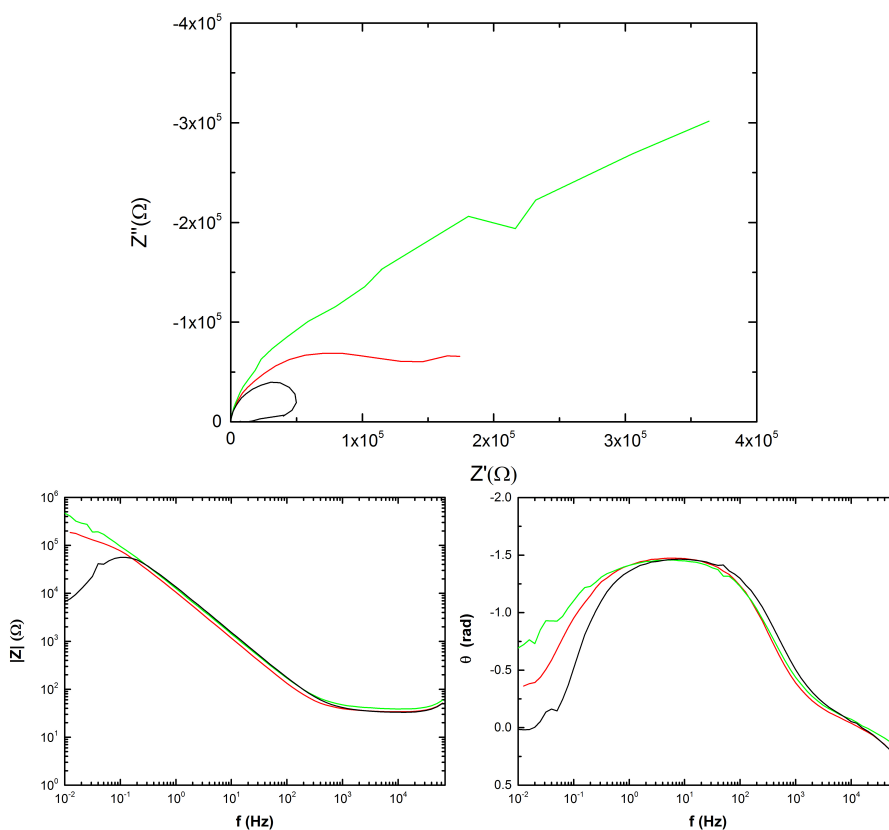
Προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση των MWCNT στην αναγωγή των ιόντων νικελίου και στην απόθεση νικελίου, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε τιμές δυναμικού -0.6 V , -0.7 V , -0.8 V , -0.9 V , -1 V στο λουτρό Watts καθώς και σε λουτρά με προσθήκη MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ και SDS.



Σχήμα 3.17: Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -0.6 V .

Στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist και Bode για δυναμικό -0.6 V , δηλαδή στην περιοχή της καμπύλης πόλωσης του Σχήματος 3.16 όπου το ρεύμα αναγωγής είναι πολύ μικρό.

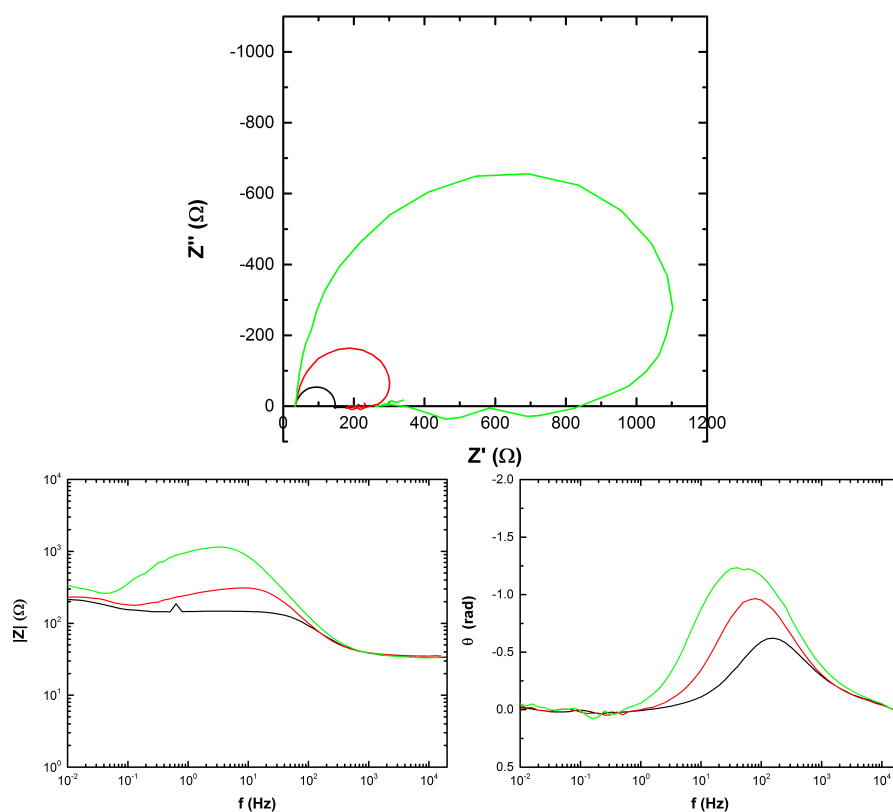
Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται πως η αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι πάρα πολύ μεγάλη, δηλαδή ο ρυθμός αναγωγής των ιόντων νικελίου πάρα πολύ μικρός, σε όλες τις περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών λουτρών. Ειδικότερα, στην περίπτωση του λουτρού Watts (κόκκινα διαγράμματα) και MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ - SDS (πράσινα διαγράμματα) η αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι μεγαλύτερη (κατ' εκτίμηση $527\text{ K}\Omega$) από αυτή του λουτρού MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ (μαύρα διαγράμματα) (κατ' εκτίμηση $277\text{ K}\Omega$) ενώ οι χωρητικότητες της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας είναι σχεδόν ίδιες. Ειδικότερα για το λουτρό με SDS η χωρητικότητα είναι $1.93 \times 10^{-5}\text{ F}$, ενώ είναι $1.57 \times 10^{-5}\text{ F}$ και $1.11 \times 10^{-5}\text{ F}$ για το απλό λουτρό Watts και το λουτρό με MWCNT, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.18: Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -0.7 V .

Ακολουθώντας, στο Σχήμα 3.18 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist και Bode για δυναμικό $-0,7$ V.

Παρατηρώντας το Σχήμα 3.16 φαίνεται ότι και σε αυτή την περίπτωση το ρεύμα αναγωγής είναι πολύ μικρό. Παρόλα αυτά, τα διαγράμματα της εμπέδησης για τα τρία λουτρά είναι αισθητά διαφορετικά. Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου που αντιστοιχεί στην αναγωγή ιόντων νικελίου παραμένει πάρα πολύ μεγάλη στην περίπτωση του λουτρού MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ - SDS (πράσινα διαγράμματα), $R_{ct} = 395$ ΚΩ. Αντίθετα, η αντίσταση αυτή είναι πολύ μικρότερη στο λουτρό Watts, $R_{ct} = 145$ ΚΩ.

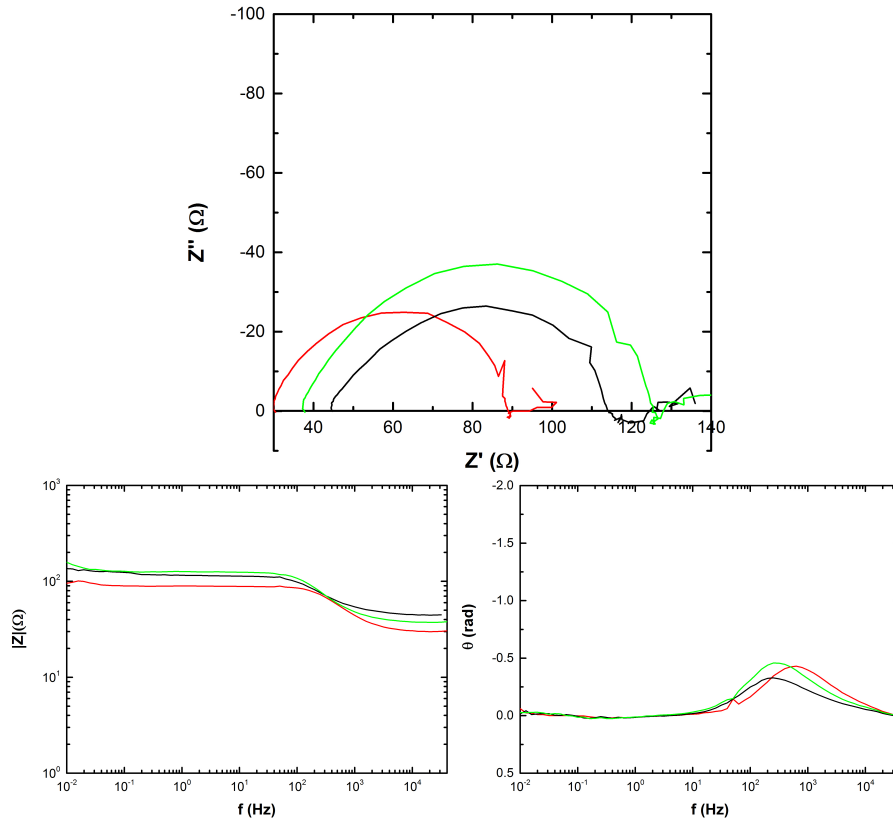


Σχήμα 3.19: Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -0.8 V.

Η δραστικότερη, όμως, αλλαγή παρατηρείται στην περίπτωση λουτρού MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ (μαύρα διαγράμματα) όπου το φάσμα της εμπέδησης αποτελείται από μία χωρητική καμπύλη σε υψηλές συχνότητες και μία επαγωγική σε χαμηλές, με ταυτόχρονη μείωση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου, $R_{ct} = 92$ ΚΩ. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι η απόθεση νικελίου

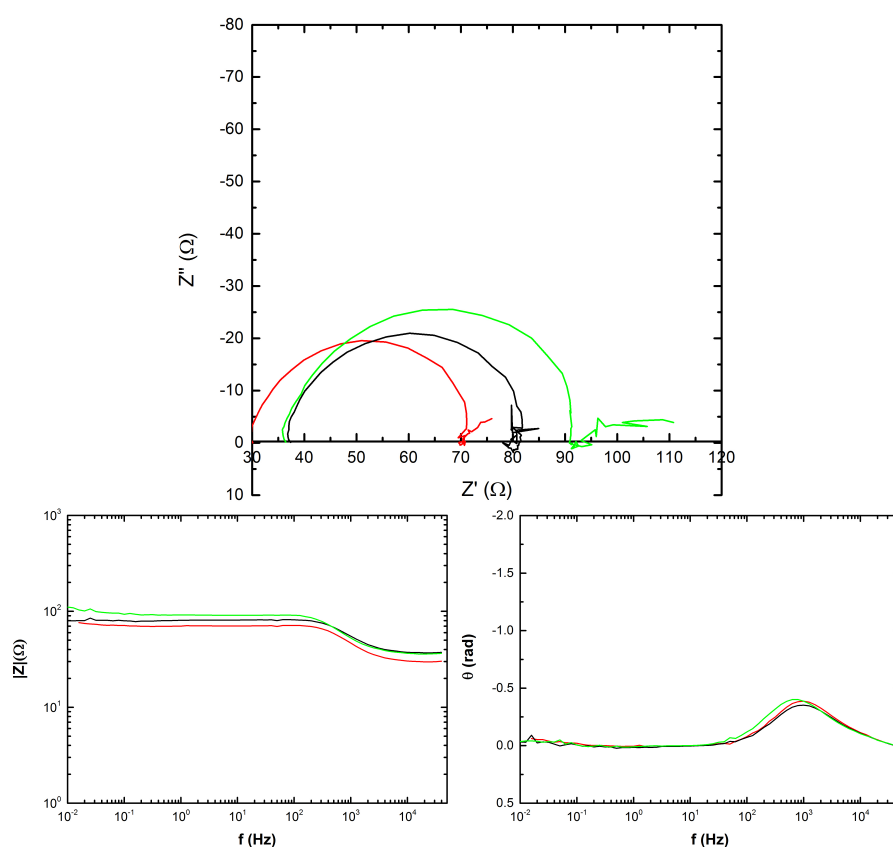
από λουτρό MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ ευνοεί την απόθεσή του (μικρό R_{ct}) και σχηματίζει στρώμα προσροφημένου νικελίου (επαγωγική καμπύλη σε χαμηλές συχνότητες).

Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν κατά τη μελέτη των διαγραμμάτων του Σχήματος 3.19, όπου το δυναμικό αναγωγής είναι -0.8 V.



Σχήμα 3.20: Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -0.9 V.

Οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα και στα τρία λουτρά είναι αντίστοιχες, καθώς διαπιστώνεται η ύπαρξη χωρητικής και επαγωγικής απόκρισης. Στην περίπτωση του λουτρού MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ - SDS (πράσινα διαγράμματα) όμως, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου που αντιστοιχεί στην αναγωγή ιόντων νικελίου είναι αισθητά μεγαλύτερη (1281 Ω) από αυτή των άλλων δύο λουτρών (357 Ω και 116 Ω, για απλό λουτρό Watts και Watts με νανοσωματίδια, αντίστοιχα). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και όταν το δυναμικό είναι -0.9 V, Σχήμα 3.20, όπου η επαγωγική συμπεριφορά τείνει να εξαλειφθεί

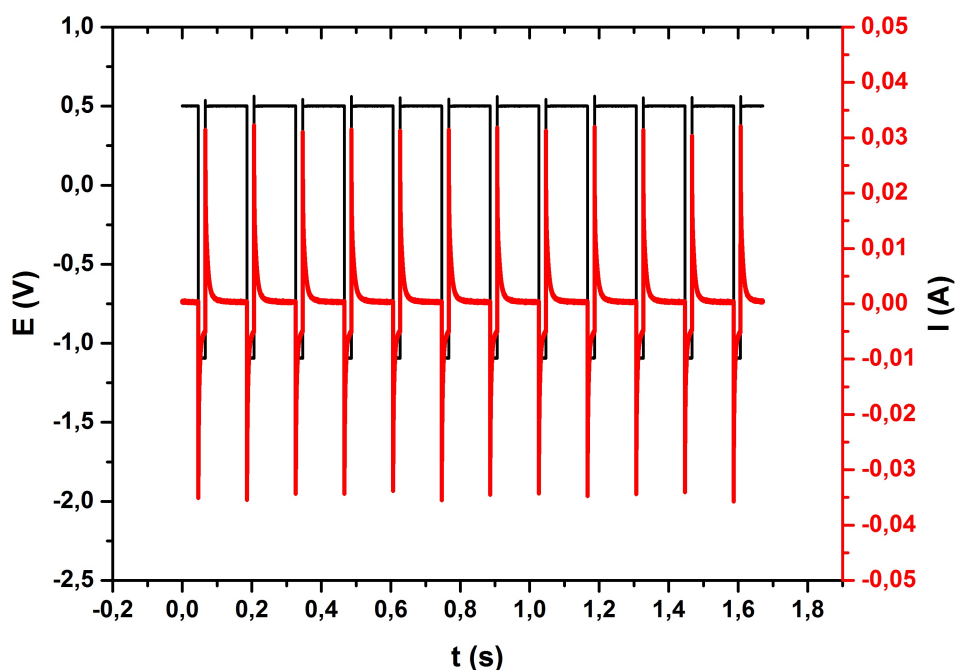


Σχήμα 3.21: Διαγράμματα Nyquist και Bode διαλύματος Watts (κόκκινη γραμμή), Watts-MWCNT (μαύρη γραμμή) και Watts-MWCNT-SDS (πράσινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού -1 V.

καθώς σχηματίζεται στρώμα στοιχειακού νικελίου πάνω στην επιφάνεια του άνθρακα.

Τέλος, στο Σχήμα 3.21 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist και Bode, για όλα τα διαλύματα, κατά την απόθεση σε δυναμικό -1 V.

Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός αναγωγής του νικελίου είναι πολύ μεγάλος και το ηλεκτρόδιο παρουσιάζει κυρίως χωρητική συμπεριφορά σε συνδυασμό με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου, που παραμένει να είναι μικρότερη στο λουτρό MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ σε σχέση με τα άλλα δύο είδη λουτρών. Συμπερασματικά, από τα πειράματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ύπαρξη υβριδικών τροποποιημένων MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ ευνοεί την αναγωγή ιόντων νικελίου, χωρίς όμως να μπορεί να διαπιστωθεί αν αυτό έχει ως συνέπεια την αποτελεσματικότερη συναπόθεσή τους.

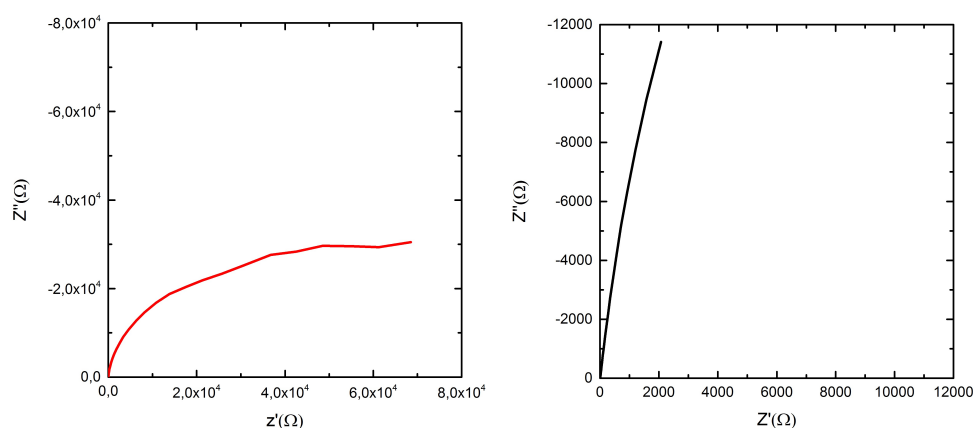


Σχήμα 3.22: Ποτενσιοστατικό πρόγραμμα παλμικού δυναμικού απόθεσης MWCNT. Δυναμικό σε συνάρτηση με το χρόνο (μάυρη γραμμή), Ρεύμα σε συνάρτηση με το χρόνο (κόκκινη γραμμή).

Έχοντας ολοκληρώσει τη μελέτη σε διάφορα εύρη δυναμικού, στο Σχήμα 3.22 απεικονίζεται το πρόγραμμα δυναμικού που χρησιμοποιήθηκε και οδήγησε στην επιτυχή εκλεκτική απόθεση των υβριδικών MWCNT σε ηλεκτρόδιο γραφίτη.

Είναι προφανές ότι η εκλεκτική απόθεση και απομάκρυνση του νικελίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου δε μπορεί να γίνει με απλή επιβολή καθοδικού δυναμικού. Για το λόγο αυτό το πρόγραμμα δυναμικού σχεδιάστηκε έτσι ώστε, ένα μικρό διάστημα συναπόθεσης νικελίου και νανοσωματιδίων, να ακολουθείται από ένα μεγάλο διάστημα ηλεκτροδιάλυσης του σχηματιζόμενου στρώματος νικελίου. Συγκεκριμένα, επελέγη πρόγραμμα επιβολής δυναμικού -1.1 V για χρόνο 20 ms με σκοπό την απόθεση νικελίου και MWCNT/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ και αντίστοιχα χρόνος 100 ms σε δυναμικό $+0.5\text{ V}$ με στόχο την ηλεκτροδιάλυση του νικελίου. Η πειραματική διαδικασία διήρκησε συνολικά 18 ώρες.

Η τιμή του δυναμικού -1.1 V επελέγη με σκοπό την εξασφάλιση απόθεσης νικελίου και MWCNT, δεδομένου ότι όπως διαπιστώθηκε μέσω του QCM, σε μικρότερες τιμές δυναμικού υπερτερεί η δράση αναγωγής των υδρογονοκατι-



Σχήμα 3.23: Διαγράμματα Nyquist μη τροποποιημένου με MWCNT (αριστερά) και τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη (δεξιά) σε τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος.

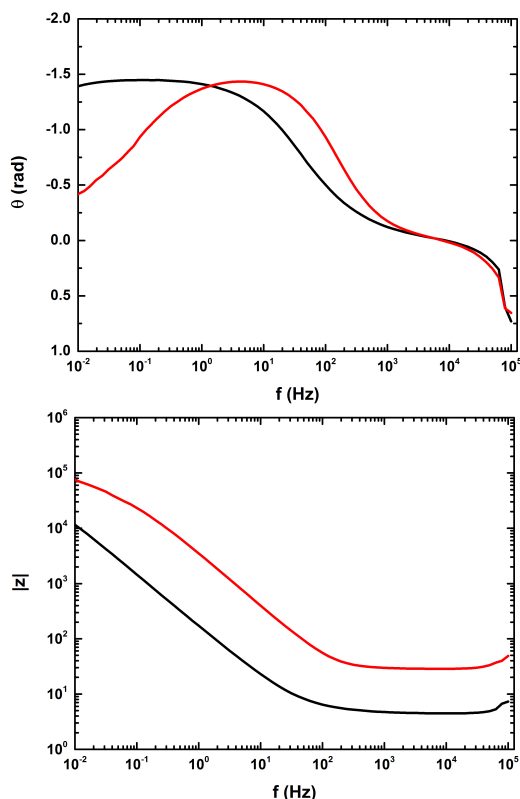
όντων. Αντιστοίχως σε δυναμικό $+0.5$ V εξασφαλίζεται η ηλεκτροδιάλυση του στρώματος νικελίου, η οποία πραγματοποιείται σε όξινο διάλυμα σε χαμηλότερο δυναμικό.

Εφόσον η διαδοχή αυτών των αναγωγικών και οξειδωτικών δράσεων γίνει αποτελεσματικά, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα πρέπει να έχει τροποποιηθεί μετά το πέρας της διαδικασίας και να αποτελείται κυρίως από νανοσωματίδια.

Πράγματι, με το πέρας της πειραματικής διαδικασίας διαπιστώθηκε οπτικά η επικάλυψη του ηλεκτροδίου γραφίτη από νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και η απουσία νικελίου. Προκειμένου όμως να διαπιστωθεί αν η επιφάνεια του ηλεκτροδίου έχει τροποποιηθεί, χρησιμοποιήθηκαν δύο ηλεκτροχημικές τεχνικές. Κατά την πρώτη, μετρήθηκε η ηλεκτροχημική εμπέδηση του ηλεκτροδίου άνθρακα πριν και μετά από την επιβολή παλμικού δυναμικού και προσδιορίστηκαν οι χωρητικές της ιδιότητες. Στο Σχήμα 3.23 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα Nyquist, όπως μετρήθηκαν σε διάλυμα 0.75 M H_2SO_4 , πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την παλμική απόθεση.

Παρατηρείται ότι, το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο εμφανίζει απόκριση σχεδόν ιδανικού πυκνωτή, καθώς το πραγματικό μέρος της εμπέδησης είναι σχεδόν μηδενικό. Η διαφορά μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι ιδιαίτερα εμφανής στην περίπτωση των αντίστοιχων διαγραμμάτων Bode, Σχήμα 3.24.

Από τα διαγράμματα αυτά επιβεβαιώνεται ότι η τροποποιημένη επιφάνεια άνθρακα εμφανίζει καλύτερη χωρητική συμπεριφορά, δηλαδή υψηλότερη χωρητικότητα. Αναλυτικότερα, η χωρητικότητα για το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο υπολογίζεται 9×10^{-4} F, ενώ το μη τροποποιημένο εμφανίζει χωρητι-

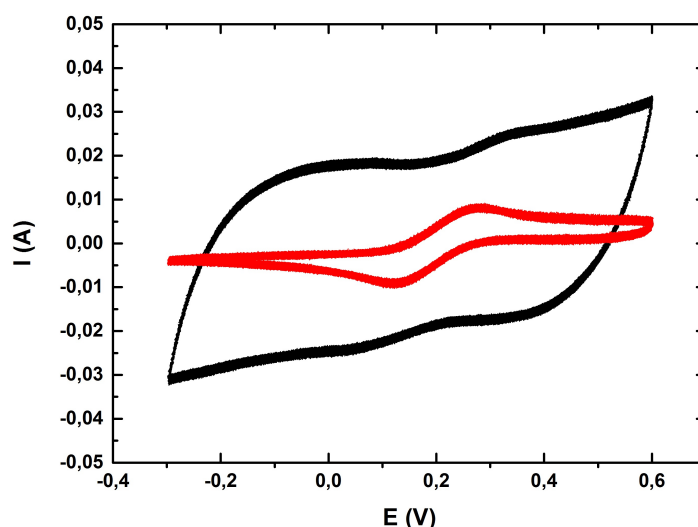


Σχήμα 3.24: Διαγράμματα Bode μη τροποποιημένου με MWCNT (μαύρη γραμμή) και τροποποιημένου ηλεκτροδίου γραφίτη (κόκκινη γραμμή) σε τιμή δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος.

κότητα μιας τάξης μεγέθους μικρότερη και ίση με $4.7 \times 10^{-5} \text{F}$.

Η δεύτερη ηλεκτροχημική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την επαλήθευση της εκλεκτικής απόθεσης είναι η κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα 0.01 M σιδηροκυανιούχου καλίου $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Το κυκλικό βολταμογράφημα, στην περίπτωση του μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου άνθρακα, θα πρέπει να έχει την κλασική μορφή ενός βολταμογραφήματος αντιστρεπτής ηλεκτροδιακής δράσης. Αντίθετα, στην περίπτωση της τροποποίησης του ηλεκτροδίου άνθρακα με νανοσωματίδια, όπου προβλέπεται αυξημένη χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας σύμφωνα και με τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής εμπέδησης, το κυκλικό βολταμογράφημα θα εκφράζει, σχεδόν αποκλειστικά, τη φόρτιση και εκφόρτιση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας. Τα αντίστοιχα βολταμογραφήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.25.

Το κόκκινο διάγραμμα αντιστοιχεί σε αντιστρεπτό κυκλικό βολταμογράφη-



Σχήμα 3.25: Κυκλική βολταμετρία ηλεκτροδίου άνθρακα σε διάλυμα 0.01 M $K_4Fe(CN)_6$, τροποποιημένου με MWCNT (μαύρη γραμμή) και μη τροποποιημένου (κόκκινη γραμμή). Ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s.

μα σε ηλεκτρόδιο γραφίτη με σχετικά μικρή χωρητικότητα. Αντίθετα, το μαύρο διάγραμμα εκφράζει την φόρτιση και εκφόρτιση της διεπιφάνειας όπου οι βολταμογραφικές κορυφές έχουν σχεδόν εξαφανισθεί, επιβεβαιώνοντας την τροποποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Σημειώνεται ότι, παρά την επιτυχή εκλεκτική απόθεση MWCNT, η επαναληψιμότητα της εκλεκτικής απόθεσης εμφανίζει ιδιαίτερες δυσκολίες και αποτελεί τομέα μελλοντικής έρευνας. Η επίτευξη της επιτυχούς πειραματικής διαδικασίας κατέστη δυνατή μετά από πλήθος δοκιμών προγραμμάτων δυναμικού και, γενικότερα, μεταβολής των πειραματικών συνθηκών. Συγκεκριμένα, οι δοκιμές περιελάμβαναν:

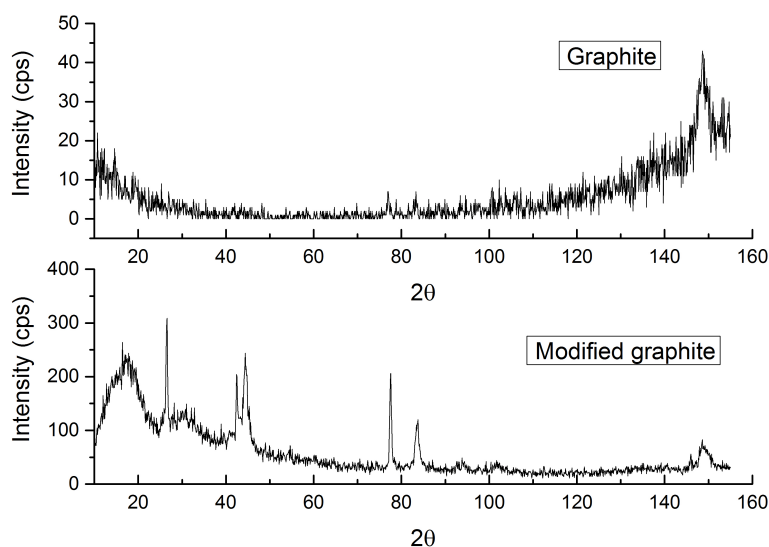
- Μεταβολή του pH εντός των ορίων (3-4) που προβλέπονται κατά τη συνήθη βιομηχανική πρακτική,
- Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την εναπόθεση στους $53^{\circ}C$, όπως συνηθίζεται κατά τις αποθέσεις σε λουτρό Watts,
- Ανάδευση του διαλύματος με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα σε διάφορες εντάσεις,
- Χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου με ή χωρίς ανάδευση του διαλύματος, σε διάφορες ταχύτητες περιστροφής.

- Χρήση ηλεκτροδίων άνθρακα και νικελίου διαφορετικών διαμέτρων,
- Διαφορετικούς χρόνους εκτέλεσης των προγραμμάτων δυναμικού,
- Γαλβανοστατική απόθεση σε ποικιλία τιμών πυκνότητας ρεύματος.

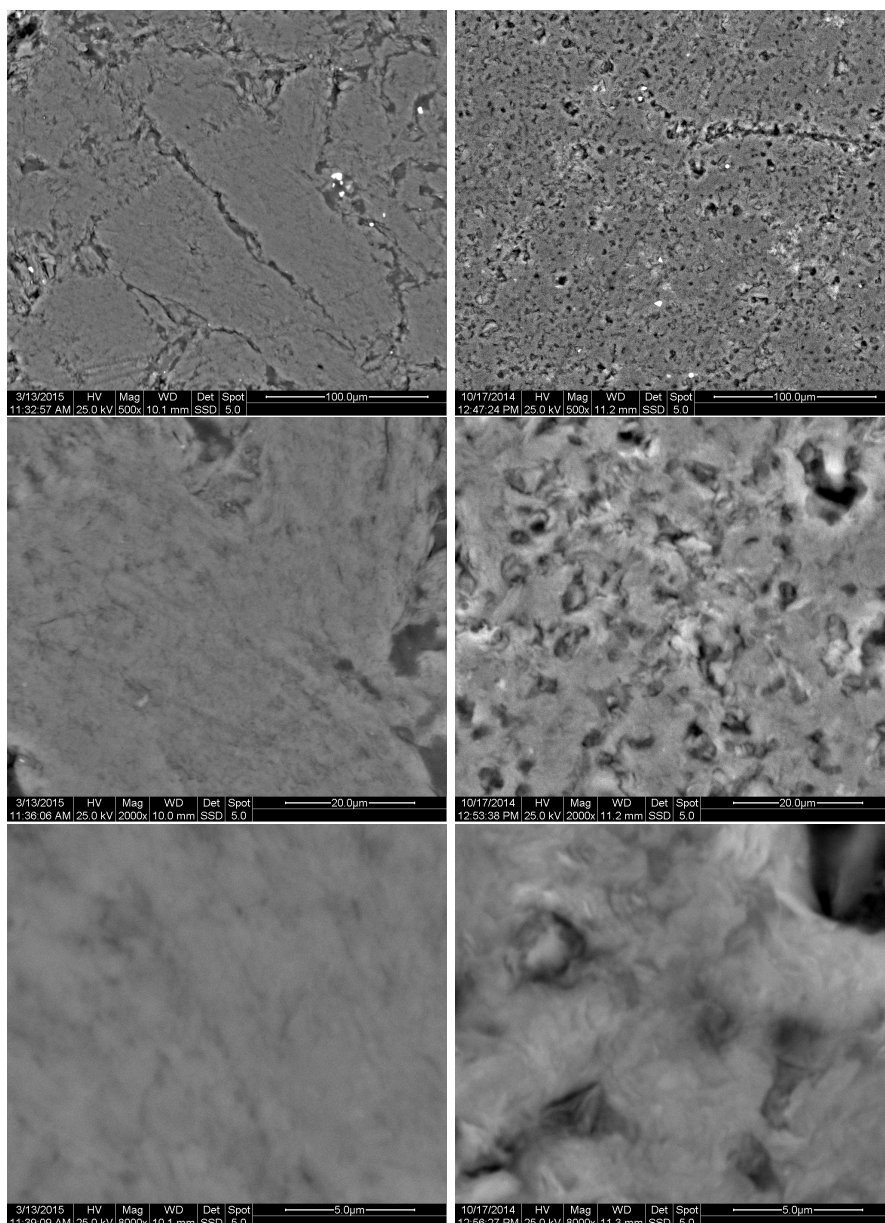
3.3.1 XRD εκλεκτικής απόθεσης MWCNT

Διερευνώντας εκτενέστερα την επιτυχή εκλεκτική απόθεση, πραγματοποιήθηκε XRD της επιφάνειας του ηλεκτροδίου γραφίτη καθώς και αυτής που τροποποιήθηκε, προκειμένου να εξεταστούν οι διαφορές τους και να πιστοποιηθεί η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα.

Στο Σχήμα 3.26 απεικονίζονται τα διαγράμματα XRD για την επιφάνεια του ηλεκτροδίου γραφίτη αυτή που έχει τροποποιηθεί με νανοσωλήνες άνθρακα. Παρατηρείται ότι, όπως αναμενόταν, ο άμορφος γραφίτης εμφανίζει διάγραμμα χωρίς εμφανείς και διακριτές κορυφές, ενώ η ένταση είναι πολύ μικρή στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Αντιθέτως, το διάγραμμα που αντιστοιχεί στην τροποποιημένη επιφάνεια γραφίτη εμφανίζει με μεγαλύτερη ένταση την κορυφή των MWCNT [8] στις 26.6° . Παράλληλα, παρατηρούνται κορυφές μικρότερης έντασης στις 44.5° , 77.5° και 83.5° που αποδίδονται στην παρουσία νικελίου στην επιφάνεια.



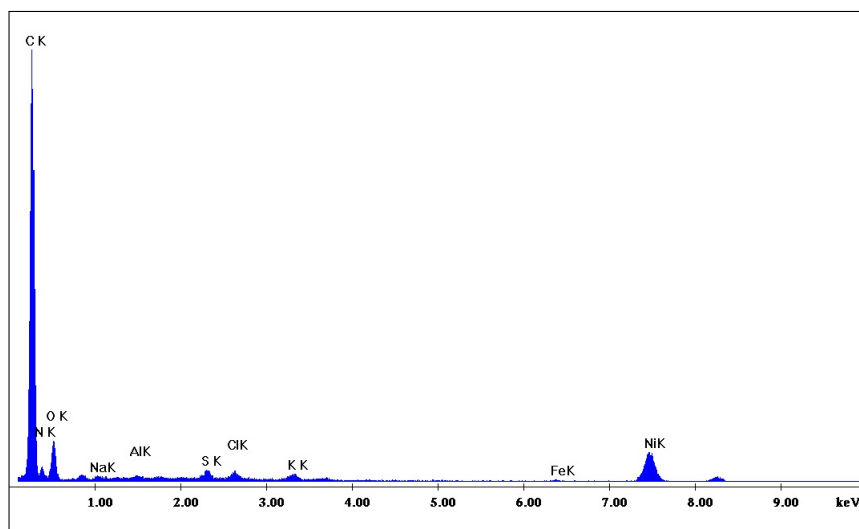
Σχήμα 3.26: Διάγραμμα XRD τροποποιημένης και μη επιφάνειας γραφίτη.



Σχήμα 3.27: Εικόνες SEM μη τροποποιημένης επιφάνειας άνθρακα (αριστερά) και τροποποιημένης (δεξιά) σε διάφορες μεγεθύνσεις

3.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία εκλεκτικής απόθεσης MWCNT

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση της επιτυχούς εκλεκτικής απόθεσης MWCNT, αλλά και τον έλεγχο παρουσίας νικελίου, το οποίο κατά τον έλεγχο



Σχήμα 3.28: EDAX τροποποιημένης επιφάνειας γραφίτη

XRD εμφάνισε κορυφές, πραγματοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία στις δύο επιφάνειες. Στο σχήμα 3.27 παρουσιάζονται εικόνες SEM, στην αριστερή πλευρά της επιφάνειας γραφίτη και στη δεξιά πλευρά της τροποποιημένης με νανοσωλήνες άνθρακα επιφάνειας. Παρατηρείται ότι στην επιφάνεια έχουν ενσωματωθεί οι νανοσωλήνες άνθρακα, δεδομένου ότι οι εικόνες του δοκιμίου γραφίτη δεν παρουσιάζουν καμία δομή, όπως αναμένεται σε ένα άμορφο υλικό.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, όπως προέκυψε από τη στοιχειακή ανάλυση της τροποποιημένης επιφάνειας που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.28, παρατηρείται απουσία της αλούμινας, γεγονός που σημαίνει ότι κατά την πειραματική διαδικασία, το πρόγραμμα δυναμικού που επιλέχθηκε, τροποποίησε τους υβριδικούς νανοσωλήνες αφαιρώντας από αυτούς τα σφαιρικά μικροσωματίδια αλούμινας. Επιπρόσθετα, επιτεύχθηκε σχεδόν ολοκληρωτική εξάλειψη του νικελίου το οποίο εμφανίζεται σε ποσοστό 4.45%, έναντι ποσοστού 63.3% άνθρακα.

3.4 Δισδιάστατη συναπόθεση Ni-MWCNT σε επιφάνεια χαλκού

Στο πλαίσιο της διερεύνησης του μηχανισμού συναπόθεσης, πραγματοποιήθηκε απόθεση στρώματος νικελίου και νανοσωλήνων άνθρακα σε επιφάνεια χαλκού διαμέτρου 0.1 cm με χρήση του διαλύματος Watts με προσθήκη MW-

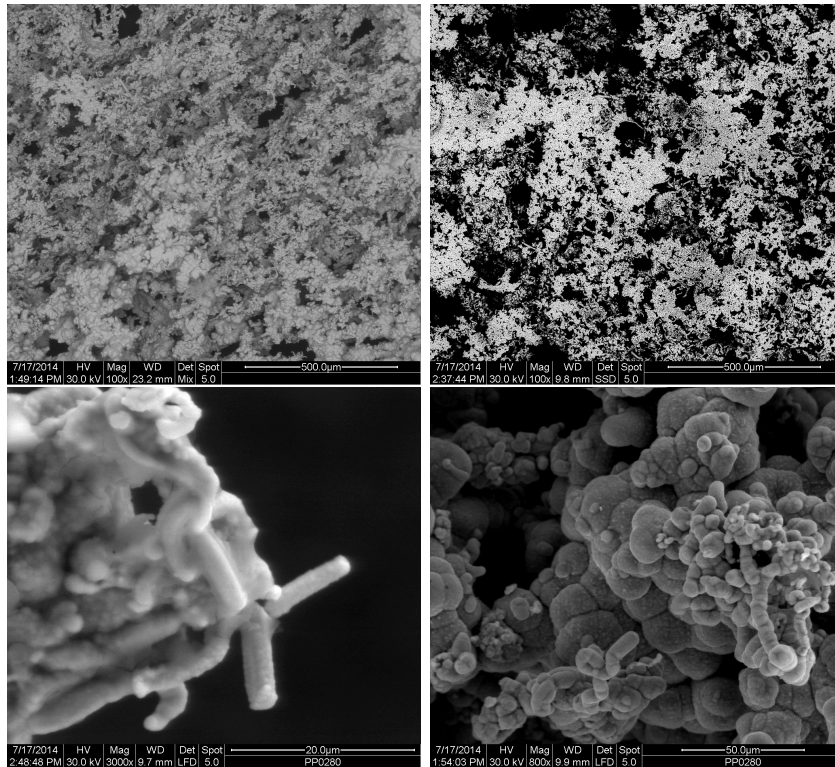
CNT. Η συγκεκριμένη διαδικασία εξετάστηκε επιβοηθητικά και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι επιτεύχθηκε σε διεπιφάνεια διαλύματος - αέρα, σχηματίζοντας δισδιάστατη απόθεση που αναπτύχθηκε πέραν των διαστάσεων της χάλκινης επιφάνειας, επιτρέποντας έτσι την ευκολότερη διερεύνηση του μηχανισμού συναπόθεσης.

Κατά την πειραματική διαδικασία το ηλεκτρόδιο χαλκού τοποθετήθηκε κατακόρυφα επί του ηλεκτρολυτικού κελιού, αγγίζοντας ελάχιστα την επιφάνεια του διαλύματος. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ράβδος γραφίτη διαμέτρου 0.3 cm και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ο κορεσμένος (KCl sat'd) καλομέλανας. Η συναπόθεση πραγματοποιήθηκε με καθοδική πόλωση του ηλεκτροδίου σε τιμή δυναμικού -1.1 V για χρονικό διάστημα 3 ωρών και σε όλη τη διάρκεια της συναπόθεσης παρατηρήθηκε αύξηση της πυκνότητας ρεύματος που αποδίδεται στην αύξηση της ενεργούς επιφάνειας συναπόθεσης. Στο Σχήμα 3.29 παρουσιάζονται εικόνες SEM της σχηματισθείσας επιφάνειας. Από τις εικόνες αυτές παρατηρείται ότι οι υβριδικοί MWCNT καλύπτονται από στρώμα νικελίου στην επιφάνεια τους και στη συνέχεια ενσωματώνονται στην κύρια μήτρα νικελίου (bulk).

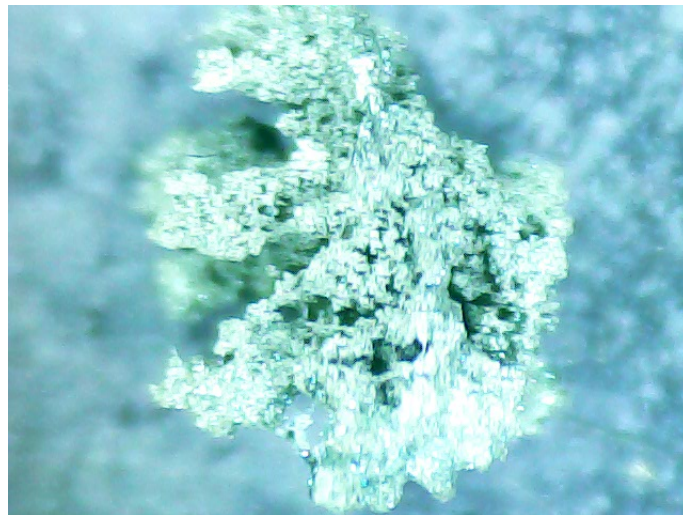
Επιπλέον, σε άλλες περιπτώσεις, κατά τη διάρκεια των δοκιμών, η επιφάνεια που σχηματίστηκε δεν είχε δισδιάστατη δομή αλλά δενδροειδή με κατεύθυνση προς τα κάτω, όπως φαίνεται και στην εικόνα του Σχήματος 3.30, που προέκυψε από διάλυμα Watts με προσθήκη MWCNT.

Ωστόσο, κατά τον σχηματισμό της δισδιάστατης επιφάνειας πρέπει να ληφθούν υπόψη οι εξής παράγοντες που επηρεάζουν την πειραματική διαδικασία. Εξαιτίας της ελάχιστης επαφής του ηλεκτροδίου με το διάλυμα, η ανάδευση του διαλύματος δεν είναι εφικτή, γιατί μπορεί να οδηγήσει σε διακοπή του κλειστού κυκλώματος. Παράλληλα, στην περίπτωση κατά την οποία επιλεγεί η απόθεση σε υψηλότερη θερμοκρασία από την περιβαλλοντική, παρατηρείται εξάτμιση του διαλύματος που οδηγεί στην απώλεια της επαφής του ηλεκτροδίου με το διάλυμα.

Η δημιουργία της δισδιάστατης απόθεσης πέραν των ορίων της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον μηχανισμό της συναπόθεσης και αποτελεί πεδίο περαιτέρω μελλοντικής έρευνας. Η ανάπτυξη τέτοιας επιφάνειας διευκολύνει τη διερεύνηση του μηχανισμού σχηματισμού του νικελίου και τη διασύνδεσή του με τους νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω της απουσίας υποστρώματος, επιτρέποντας τη μελέτη όλων των σταδίων κατά την απόθεση.



Σχήμα 3.29: Εικόνες SEM διοδιαστατης επιφάνειας Ni - MWCNT σε διάφορες μεγεθύνσεις.



Σχήμα 3.30: Δενδριτική δομή Ni και MWCNT

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

Η έρευνα που διεξήχθη στην παρούσα εργασία καταλήγει στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η πυκνότητα ρεύματος κατά την αναγωγή ιόντων νικελίου βρέθηκε μεγαλύτερη σε διάλυμα Watts-MWCNT/ Al_2O_3 -SDS και Watts-MWCNT / Al_2O_3 , από ότι σε λουτρό Watts και αποδίδεται στη μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια στην οποία πραγματοποιούνται οι δράσεις.
- Η παρουσία των υβριδικών MWCNT ευνοεί την αναγωγή τόσο του νικελίου όσο και των υδρογονοκατιόντων.
- Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης έδειξε ότι σε κάθε περίπτωση, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου που αντιστοιχεί στην αναγωγή του νικελίου σε διαλύματα όπου έχει γίνει προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα και του SDS, είναι αισθητά μικρότερη από ότι στο απλό λουτρό Watts.
- Η εκλεκτική απόθεση MWCNT είναι δυνατή, εφόσον εφαρμοσθεί κατάλληλο πρόγραμμα δυναμικού που να εγγυάται την αναγωγική συναπόθεση και στη συνέχεια την ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου.
- Η διαδικασία της εκλεκτικής απόθεσης MWCNT τροποποιεί την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία αποκτά μεγάλη χωρητικότητα.
- Η δισδιάστατη τεχνική απόθεσης αποτελεί ιδιαίτερα υποσχόμενη τεχνική για την περαιτέρω μελέτη του μηχανισμού συναπόθεσης νικελίου και νανοσωλήνων άνθρακα, διότι επιτρέπει τη δημιουργία λεπτών αποθέσεων χωρίς την παρουσία υποστρώματος, διευκολύνοντας έτσι τη διερεύνησή τους.

Βιβλιογραφία

- [1] Geoffrey Prentice, *Electrochemical Engineering Principles*, Prentice-Hall International Editions, 1991.
- [2] Στυλιανή Σπανού, Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων με βάση TiO_2 επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2009.
- [3] Delong He., Michael Bozlar, Maxime Genestoux, Jinbo Bai, Diameter and length dependent self organizations of multi-walled carbon nanotubes on spherical alumina microparticles, *Carbon*, 48:1159-1170, 2010.
- [4] N. Guglielmi, Kinetics of the Electrodeposition of Inert Particles from Electrolytic Baths, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 119, No 8, p.1009-1012, August 1972.
- [5] Ν. Σπυρέλλης, Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 1997.
- [6] I. Epelboin, Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 119(1):61-71, 1981.
- [7] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2010
- [8] Bai-Gang An, Li Xiang Li, Hong-Xi Li, Electrodeposition in the Ni-plating bath containing multi-walled carbon nanotubes, *Materials Chemistry and Physics*, 110:481-485, 2008.

